

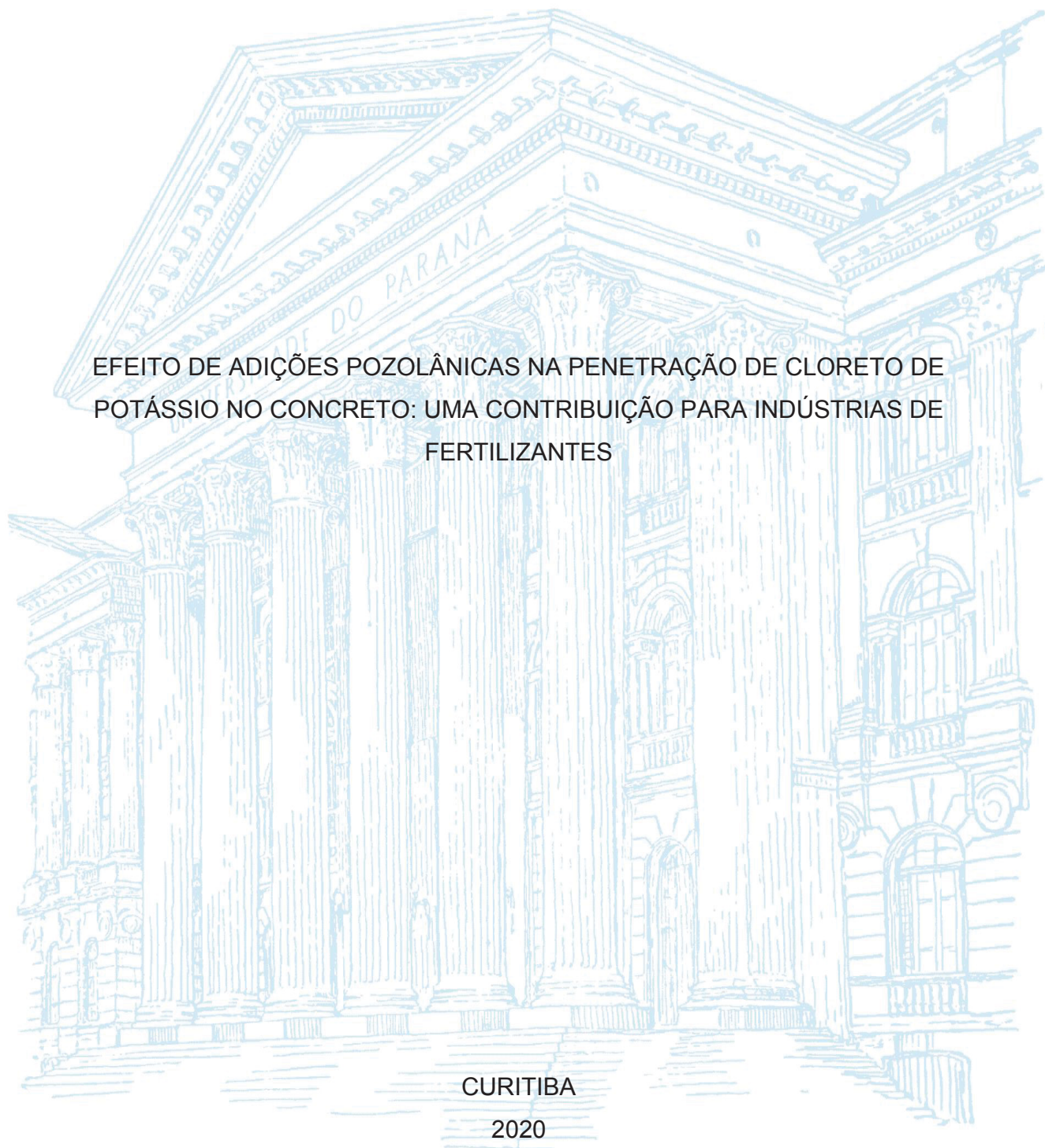
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCELLA AMARAL RODRIGUES PINTO

EFEITO DE ADIÇÕES POZOLÂNICAS NA PENETRAÇÃO DE CLORETO DE
POTÁSSIO NO CONCRETO: UMA CONTRIBUIÇÃO PARA INDÚSTRIAS DE
FERTILIZANTES

CURITIBA

2020



MARCELLA AMARAL RODRIGUES PINTO

EFEITO DE ADIÇÕES POZOLÂNICAS NA PENETRAÇÃO DE CLORETO DE
POTÁSSIO NO CONCRETO: UMA CONTRIBUIÇÃO PARA INDÚSTRIAS DE
FERTILIZANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Construção Civil.

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo H. F. de Medeiros

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

P659e

Pinto, Marcella Amaral Rodrigues

Efeito de adições pozolânicas na penetração de cloreto de potássio no concreto: uma contribuição para indústrias de fertilizantes [recurso eletrônico] / Marcella Amaral Rodrigues Pinto. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, 2020.

Orientador: Marcelo Henrique Farias de Medeiros

1. Concreto – Corrosão. 2. Concreto – Durabilidade. 3. Cloreto de potássio. 4. Sílica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Medeiros, Marcelo Henrique Farias de. III. Título.

CDD: 620.11223

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MARCELLA AMARAL RODRIGUES PINTO** intitulada: **Efeito de adições pozolânicas na penetração de cloreto de potássio no concreto: uma contribuição para indústrias de fertilizantes**, sob orientação do Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 11 de Maio de 2020.

Assinatura Eletrônica

12/05/2020 22:25:05.0

MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

12/05/2020 16:03:37.0

RICARDO PIERALISI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

12/05/2020 16:34:24.0

CARLOS EDUARDO TINO BALESTRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Aos meus pais, Valéria e Roberto, eternos
confiantes da minha capacidade e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A vida é feita de momentos e pessoas que fazem desses momentos especiais. Diversos foram os momentos vividos durante o desenvolvimento deste trabalho e diversas foram as pessoas que se fizeram presentes. Em primeiro lugar, sou grata a minha família, pelo apoio incondicional durante estes dois anos e meio de aprendizado. Apesar da distância, vocês fazem parte de cada esforço, cada mérito e cada conquista desta dissertação, sendo sempre o incentivo e o combustível necessário para a conclusão de todas as etapas aqui vivenciadas.

Às amigas, de longa data ou conquistadas durante este período, que participaram deste processo de aprendizado pessoal e profissional, obrigada por compartilharem suas presenças constantemente, mesmo que virtualmente. Cada palavra, cada sorriso, cada abraço e cada conselho dado – durante a moldagem dos corpos de prova ou no meio de algum ensaio, durante o entardecer no parque, nos momentos de fragilidade e de saudade, num jantar de última hora, nas inúmeras idas ao dog do gringo, numa viagem para rever as pessoas distantes ou para conhecer novas – foram fundamentais para o meu desenvolvimento e me deram força para concluir esta etapa. Me abstenho de citar nomes na confiança de que cada um de vocês sabe da importância da sua presença na minha vida, sintam-se contemplados pelas minhas palavras. Vocês são a família que escolhi com meu coração e acolhi na minha alma.

Ao Prof. Euler Guerra, sou grata pelo apoio e acolhimento durante os quatro anos de participação do Programa de Educação Tutoria – PET, ainda na PUC Minas, sendo este período fundamental para despertar o meu desejo pela pesquisa. A Prof. Gláucia Nolasco, obrigada pela amizade e incentivo na minha caminhada acadêmica e profissional.

Aos docentes, funcionários e colaboradores do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná, minha gratidão por todo o auxílio dado e pela dedicação na realização de seus afazeres.

Ao Prof. Marcelo H. F. de Medeiros, um agradecimento especial pela oportunidade que me foi dada. Sou grata pela orientação, pela dedicação à minha pesquisa e pelo apoio constante, contemplando os aprendizados diretos e indiretos obtidos através da vivência do mundo acadêmico durante este período.

Por fim, gostaria de agradecer ao Centro de Estudos em Engenharia Civil da UFPR (CESEC), ao Laboratório de Materiais e Estruturas do Departamento de Construção Civil - UFPR (LaME), à Fundação CAPES, à Itambé Cimentos, ao Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG e a UniOpet pela possibilidade de realização deste trabalho. Agradeço também ao laboratório multiusuários de Difração e Espalhamento de Raios X pelo uso do equipamento adquirido através dos projetos FINEP CT-INFRA 793/2004 e 3080/2011 e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

*“Feliz aquele que transfere o que sabe e
aprende o que ensina.”*

- Cora Coralina

RESUMO

O concreto é um material suscetível a diferentes mecanismos de degradação, sendo a corrosão das armaduras o que se apresenta mais comumente nas estruturas em concreto armado. Diversos autores investigam a corrosão devido ao ataque por cloretos, visando o aumento da vida útil das estruturas expostas ao ambiente litorâneo, marítimo e em áreas com frequente gelo e degelo. Porém, a elevada produção e o acondicionamento do cloreto de potássio (KCl) na indústria de fertilizantes promove também a criação de um microclima prejudicial para as estruturas em concreto armado. Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo explorar o mecanismo da corrosão induzida pelo cloreto de potássio (KCl) em estruturas de concreto armado, evidenciando o seu mecanismo de transporte no concreto em relação ao cloreto de sódio. Adicionalmente, investigou-se o uso de adições pozolânicas de elevada reatividade (sílica ativa - SA e sílica de caca de arroz - SCA) como barreira para o ingresso de contaminantes. O estudo experimental foi dividido em duas partes distintas, porém interconectadas. A primeira consistiu em um estudo em pasta, com o intuito de investigar os efeitos químicos, físicos e mecânicos da aglomeração da sílica ativa. Considerando a melhor situação do estudo em pasta, foram confeccionados concretos para a investigação dos mecanismos de transporte de massa relacionados a penetração de íons cloreto provenientes da contaminação por cloreto de potássio (KCl) quando comparada ao cloreto de sódio (NaCl). Ao final das análises das pastas cimentícias conclui-se que o moinho de bolas não promove uma dispersão efetiva da sílica ativa, sendo indicada sua utilização no estado natural. Adicionalmente, foi possível observar a eficiência da utilização de adições pozolânicas em relação a penetração de íons cloreto. O maior coeficiente de difusão no estado não estacionário foi obtido em concretos expostos a soluções contendo cloreto de potássio (KCl) em relação ao cloreto de sódio (NaCl), indicando a maior profundidade de penetração de íons cloreto (Cl^-) associados ao potássio (K^+).

Palavras-chave: Corrosão da armadura de aço. Durabilidade do concreto. Ataque por cloretos. Cloreto de potássio. Sílica ativa. Sílica de casca de arroz.

ABSTRACT

Concrete is a material susceptible to different mechanisms of degradation. The corrosion of the reinforcement is the most commonly mechanism of degradation present in reinforced concrete structures. Several authors investigate corrosion due to chloride attack aiming to increase the service life of structures exposed to the coastal environment. Therefore, the high production and packaging of potassium chloride (KCl) in the fertilizer industry also promotes the creation of a harmful environment for reinforced concrete. This work aims to explore the mechanism of corrosion induced by potassium chloride (KCl) in reinforced concrete, evidencing its mechanism of transport into concrete when compared to sodium chloride (NaCl). Moreover, it was investigated the use of pozzolanic additions of high reactivity (silica fume - SF and rice husk ash - RHA) as a barrier to the entry of this contaminants. The experimental study was divided into two distinct but interconnected parts. The first one consisted of a study in cementitious paste, in order to investigate the chemical, physical and mechanical effects of silica fume's particle agglomeration. Considering the best situation obtained in the first part, concrete was prepared for the investigation of mass transport mechanisms related to the penetration of chloride ions from the contamination of potassium chloride (KCl) when compared to the exposure to sodium chloride (NaCl). Through the cementitious pastes' analysis, it was concluded that the use of ball mill does not provide an effective dispersion of silica fume particles, indicating its use in the natural state. Moreover, it was possible to observe the efficiency of the pozzolanic additions used in this study in order to improve the resistance of chloride ingress into the cementitious matrix. The higher diffusion coefficient in non-steady state was achieved for concretes exposed to solutions containing potassium chloride (KCl) in relation to the ones exposed to solutions containing sodium chloride (NaCl), which indicates the higher depth of penetration of the chlorides (Cl^-) associated with potassium (K^+).

Keywords: Rebar corrosion. Concrete durability. Chloride attack. Potassium chloride. Silica fume. Rice husk ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Mecanismos de degradação do concreto.....	21
Figura 1.2 – Inspeção visual do pilar de concreto armado da estrutura de sustentação da esteira transportadora de matéria prima. (a) Deterioração do concreto e corrosão da armadura; (b) Destacamento do concreto característico da corrosão da armadura.	22
Figura 1.3 – Número de publicações na base de dados Science Direct para o período proposto.	25
Figura 2.1 – Representação esquemática da corrosão do aço induzida por íons cloreto	31
Figura 2.2 – Representação da absorção de água por sucção capilar.	33
Figura 2.3 – Representação do mecanismo de difusão de íons cloreto.	34
Figura 2.4 – Raio iônico dos principais cátions associados aos íons cloreto (unidade = pm).	40
Figura 2.5 – Efeito das adições pozolânicas no coeficiente de difusão de íons cloreto, relativo a mesma composição cimentícia sem adição. (a) Sílica ativa; (b) Sílica de casca de arroz.	44
Figura 2.6 – Diagramas ilustrativos dos cloretos fisicamente combinados na superfície do CSH com diferentes graus de protonação. (a) Baixo grau de protonação; (b) Elevado grau de protonação.	45
Figura 3.1 – Distribuição granulométrica a laser do cimento.....	52
Figura 3.2 – Difractograma da sílica ativa.....	53
Figura 3.3 – Difractograma da sílica de casca de arroz.	53
Figura 3.4 – Distribuição granulométrica a laser das adições minerais pozolânicas.....	54
Figura 3.5 – Distribuição granulométrica do agregado miúdo.	56
Figura 3.6 – Distribuição granulométrica do agregado graúdo.....	57
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica da sílica ativa nos diferentes tempos de moagem.	62
Figura 4.2 – Dados granulométricos percentuais das diferentes composições granulométricas da sílica ativa.	63
Figura 4.3 – Análise comparativa da área superficial dos grãos de sílica ativa.	64
Figura 4.4 – Imagens de MEV da sílica ativa. (a) SA-NAT; (b) SA-5; (c) SA-10; (d) SA-20 e (e) SA-60.....	66

Figura 4.5 – Ensaios realizados nas pastas cimentícias	67
Figura 4.6 – Ensaio de consistência de pastas pelo mini tronco de cone de Kantro. (a) Espalhamento da pasta cimentícia; (b) Medição do espalhamento com auxílio do paquímetro.	70
Figura 4.7 – Representação do posicionamento do corpo de prova. (a) Ensaio de resistência à tração na flexão; (b) Ensaio de resistência à compressão.	71
Figura 4.8 – Equipamento Ultrasonic Pulse Velocity – Pundit Lab.....	72
Figura 4.9 – Comparação da consistência das pastas cimentícias com: (a) Concentração de sólidos (Φ_{exp}); (b) Relação de vazios (u).....	78
Figura 4.10 – Resistência à tração na flexão das pastas cimentícias ao longo do tempo.	80
Figura 4.11 – Resistência à compressão das pastas cimentícias ao longo do tempo.	81
Figura 4.12 – Superfícies de ruptura a tração na flexão.....	83
Figura 4.13 – Módulo de elasticidade dinâmico ao longo do tempo.....	84
Figura 4.14 – Porosidade aparente ao longo do tempo.	86
Figura 4.15 – Teor de portlandita remanescente ao longo do tempo.....	88
Figura 4.16 – Análise do consumo de portlandita após 56 dias de hidratação.	90
Figura 4.17 - Difrátogramas das amostras após 56 dias de hidratação.	91
Figura 4.18 - Difrátograma para comparação da intensidade de picos isolados de portlandita remanescente nas amostras após 56 dias de hidratação: 17,96° 2 θ . REF (a); SA-NAT (b); SA-5 (c); SA-20 (d); SA-60 (e).....	92
Figura 4.19 - Difrátograma para comparação da intensidade de picos isolados de portlandita remanescente nas amostras após 56 dias de hidratação: 34,1° 2 θ . REF (a); SA-NAT (b); SA-5 (c); SA-20 (d); SA-60 (e).....	93
Figura 5.1 – Corpos de prova utilizados nos ensaios. (a) Penetração e difusão de íons cloreto; (b) Índice de vazios, absorção de água por imersão e absorção de água por sucção capilar.	101
Figura 5.2 – Ensaios realizados nos corpos de prova em concreto.	102
Figura 5.3 – Corpo de prova preparado para ensaio de difusão e migração de cloretos.	106
Figura 5.4 – Ensaio de migração de cloretos. (a) Saturação à vácuo; (b) Célula de migração.....	107

Figura 5.5 – Ligação das células de migração a uma fonte de energia com tensão constante.....	109
Figura 5.6 – Indicação da presença de cloretos (a); Gabarito de medida da profundidade de penetração de cloretos (b).....	111
Figura 5.7 – Resistência à compressão axial dos concretos ao longo do tempo. ...	113
Figura 5.8 – Influência do teor de adição mineral na resistência à compressão do concreto ao final de 84 dias de cura úmida. SA (a); SCA (b).	114
Figura 5.9 – Absorção de água por imersão dos concretos ao longo do tempo de hidratação.....	117
Figura 5.10 – Influência do teor de adição pozolânica sobre a absorção de água por imersão do concreto ao final de 84 dias de cura úmida. SA (a); SCA (b).	119
Figura 5.11 – Absortividade dos concretos ao longo do tempo de hidratação.	121
Figura 5.12 – Influência do teor de adição mineral na redução percentual da absortividade do concreto. SA (a); SCA (b).....	122
Figura 5.13 – Influência do teor de adição pozolânica na absortividade do concreto após 84 dias de cura úmida. SA (a); SCA (b).....	123
Figura 5.14 – Profundidade de penetração de cloretos provenientes do ensaio de difusão por imersão em solução de cloreto de potássio (KCl) após 84 dias de exposição.	124
Figura 5.15 – Profundidade de penetração de cloretos provenientes do ensaio de difusão por imersão em solução de cloreto de sódio (NaCl) após 84 dias de exposição.	125
Figura 5.16 – Coeficiente de difusão no estado não estacionário considerando a contaminação proveniente da exposição ao KCl (a) e ao NaCl (b) após 84 dias....	126
Figura 5.17 – Influência do cátion associado ao íon cloreto no coeficiente de difusão no estado não estacionário.	129
Figura 5.18 – Carga passante nos concretos ao final do ensaio de migração, considerando a contaminação provenientes de dois sais distintos. KCl (a); NaCl (b).	130
Figura 5.19 – Influência do teor de SA na carga passante dos concretos submetidos ao ensaio de migração de cloretos. KCl (a); NaCl (b).	131
Figura 5.20 – Influência do teor de SCA na carga passante dos concretos submetidos ao ensaio de migração de cloretos. KCl (a); NaCl (b).	132

Figura 5.21 – Coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário para as diferentes composições cimentícias submetidas ao ensaio de migração com diferentes sais. KCl (a); NaCl (b).	133
Figura 5.22 – Influência do cátion associado ao íon cloreto no coeficiente de migração no estado não estacionário.	135
Figura 5.23 – Correlação entre coeficiente de migração e de difusão para a contaminação por KCl e NaCl, ambos no estado não estacionário.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Teor crítico de cloretos totais em estruturas de concreto segundo diferentes normatizações.	39
Tabela 2.2 – Influência do cátion associado no teor crítico de cloretos para início do mecanismo de corrosão	42
Tabela 2.3 – Influência do KCl no teor crítico de cloretos em concretos com relação água/cimento (a/c) igual a 0,35	49
Tabela 3.1 - Caracterização do cimento Portland CPV-ARI.....	51
Tabela 3.2 – Composição química do cimento Portland CPV-ARI.....	51
Tabela 3.3 – Composição química das adições minerais pozolânicas.....	52
Tabela 3.4 – Características físicas do agregado miúdo.....	56
Tabela 3.5 – Características físicas do agregado graúdo.	57
Tabela 4.1 – Parâmetros fixados no capítulo 4.	60
Tabela 4.2 – Variáveis independentes do capítulo 4.....	60
Tabela 4.3 – Área superficial específica da sílica ativa pelo método Blaine.....	63
Tabela 4.4 – Número de corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm para a avaliação das propriedades mecânicas das pastas cimentícias	70
Tabela 4.5 – Número de amostras para determinação da porosidade aparente das pastas cimentícias.....	73
Tabela 4.6 – Número de amostras para a realização do ensaio de DRX nas pastas cimentícias	74
Tabela 4.7 – Número de amostras a estimativa do teor de portlandita remanescente das pastas cimentícias	74
Tabela 4.8 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do ensaio de resistência à tração na flexão (95% de confiabilidade)	80
Tabela 4.9 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do ensaio de resistência à tração na flexão (95% de confiabilidade)	82
Tabela 4.10 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do módulo de elasticidade dinâmico (95% de confiabilidade).....	85
Tabela 4.11 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados da porosidade aparente (95% de confiabilidade).....	86
Tabela 4.12 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do teor de portlandita remanescente (95% de confiabilidade).....	88

Tabela 4.13 – Tabela ANOVA One-way para análise dos resultados do consumo efetivo de portlandita (95% de confiabilidade).....	90
Tabela 5.1 – Parâmetros fixados do capítulo 5.	98
Tabela 5.2 – Variáveis independentes do capítulo 5.	98
Tabela 5.3 – Proporção de materiais utilizados na mistura do concreto (em massa).	100
Tabela 5.4 – Número de corpos de prova cilíndricos (10x20) cm para determinação da resistência à compressão.....	103
Tabela 5.5 – Número de corpos de prova cilíndricos (10x10) cm para avaliação dos mecanismos de transporte de água.	103
Tabela 5.6 – Critério de avaliação da qualidade do concreto de acordo com a absorvidade.	105
Tabela 5.7 – Número de corpos de prova para avaliação da penetração de cloretos.	106
Tabela 5.8 – Critério de avaliação da resistência de penetração aos cloretos em função do coeficiente de difusão no estado estacionário).....	112
Tabela 5.9 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do ensaio de resistência à compressão axial dos concretos (95% de confiabilidade).....	113
Tabela 5.10 – Resistência característica à compressão das composições aos 28 dias.	116
Tabela 5.11 – Tabela ANOVA One-way para análise da resistência característica à compressão aos 28 dias dos concretos (95% de confiabilidade).....	116
Tabela 5.12 – Porosidade aparente das amostras em concreto ao longo do tempo.	116
Tabela 5.13 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do ensaio de absorção de água por imersão nos concretos (95% de confiabilidade).....	118
Tabela 5.14 – Absorção de água por capilaridade das amostras em concreto ao longo do tempo.	120
Tabela 5.15 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados de absorvidade do concreto (95% de confiabilidade).....	121
Tabela 5.16 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados de coeficiente de difusão no estado não estacionário (95% de confiabilidade).....	126
Tabela 5.17 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados carga passante total no ensaio de migração de cloretos (95% de confiabilidade).....	130

Tabela 5.18 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados de coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário (95% de confiabilidade).....	134
Tabela 6.1 – Produção bibliográfica ao longo do mestrado.	143

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.1 – Lista de estudos que contemplam o KCl como fonte de contaminação ao buscar pelos termos <i>chloride AND concrete AND “cation type”</i> na base de dados Science Direct e Portal de Periódicos CAPES, em conjunto.....	26
Quadro 2.1 – Estudos desenvolvidos que contemplam o KCl como fonte de contaminação.....	46
Quadro 5.1 – Resumo dos estudos desenvolvidos que contemplam o KCl como fonte de contaminação.....	96

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	OBJETIVO	23
1.2	JUSTIFICATIVA.....	24
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	27
2	CORROSÃO INDUZIDA PELA AÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO ARMADO	29
2.1	MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CLORETOS NO CONCRETO.....	31
2.1.1	Absorção por sucção capilar.....	32
2.1.2	Difusão iônica	34
2.1.3	Migração iônica.....	37
2.2	TIPOS DE CLORETOS DENTRO DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	38
2.3	FATORES INTERVENIENTES	39
2.3.1	Tipo de cátion associado	40
2.3.2	Adições pozolânicas	43
2.4	INFLUÊNCIA DO POTÁSSIO (K^+) COMO CÁTION ASSOCIADO AOS ÍONS CLORETO (Cl^-) NA CONTAMINAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTRUTURAIS	46
3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	51
3.1	CIMENTO	51
3.2	ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS	52
3.3	AGREGADO MIÚDO	55
3.4	AGREGADO GRAÚDO	56
3.5	ADITIVO DISPERSANTE	57
4	INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DA SÍLICA ATIVA NAS PROPRIEDADES DA MATRIZ CIMENTÍCIA.....	58
4.1	INTRODUÇÃO	58
4.2	PROGRAMA EXPERIMENTAL	59
4.2.1	Materiais	61
4.2.2	Mistura e moldagem dos corpos de prova	66
4.2.3	Métodos de ensaio do estudo em pasta	67

a)	Estado fresco	68
b)	Propriedades mecânicas	70
c)	Determinação da velocidade de pulso ultrassônico (VPU)	72
d)	Porosidade aparente	73
e)	Acompanhamento da cinética das reações	74
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.3.1	Estado fresco	77
4.3.2	Propriedades mecânicas	79
4.3.3	Velocidade de pulso ultrassônico (VPU)	84
4.3.4	Porosidade aparente	85
4.3.5	Acompanhamento da cinética das reações	87
4.4	CONCLUSÃO	93
5	MECANISMOS DE TRANSPORTE RELACIONADOS AO INGRESSO DE CLORETOS EM CONCRETOS	95
5.1	INTRODUÇÃO	95
5.2	PROGRAMA EXPERIMENTAL	97
5.2.1	Materiais	99
5.2.2	Mistura e moldagem dos corpos de prova	100
5.2.3	Métodos de ensaio do estudo em concreto	102
a)	Resistência à compressão axial	102
b)	Absorção de água por imersão e porosidade aparente	103
c)	Absorção de água por capilaridade	104
d)	Penetração de cloretos através dos mecanismos de difusão e migração	105
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	112
5.3.1	Resistência à compressão axial	112
5.3.2	Absorção de água por imersão e porosidade aparente	116
5.3.3	Absorção de água por capilaridade	119
5.3.4	Penetração de cloretos – Ensaio de difusão	124
5.3.5	Penetração de cloretos – Ensaio de migração	129
5.4	CONCLUSÕES	137
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	139

6.1	DISPERSÃO DA SÍLICA ATIVA	139
6.2	TIPO E TEOR DE ADIÇÃO POZOLÂNICA	140
6.3	TIPO DE CÁTION ASSOCIADO AO CLORETO	141
6.4	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	142
6.5	ELABORAÇÃO DE PUBLICAÇÕES.....	143
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144
	APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS	158
	APÊNDICE B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA A LASER DA SÍLICA ATIVA	160
	APÊNDICE C – ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS PROPRIEDADES DAS PASTAS CIMENTÍCIAS EM ESTUDO NO CAPÍTULO 4	163
	APÊNDICE D – ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS PROPRIEDADES DOS CONCRETOS EM ESTUDO NO CAPÍTULO 5	171

1 INTRODUÇÃO

O concreto é um material amplamente utilizado na construção civil devido a sua versatilidade, durabilidade, acessibilidade e eficiência, sendo estimada, em 2016, uma produção igual a 1,06 milhões de m³ do compósito nos países integrantes da “European Ready Mixed Concrete Organization” somados a Rússia, Estados Unidos e Japão (CEMBUREAU, 2017; ERMCO, 2017). Apesar da utilização em larga escala, ao longo de sua vida útil, as estruturas em concreto podem apresentar diversas manifestações patológicas desencadeadas a partir da exposição do material a meios ou agentes agressivos.

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), os mecanismos de degradação do concreto podem ser divididos em processos de caráter químico ou físico, como mostra a Figura 1.1. Os processos físicos consistem no desgaste da superfície ou perda de massa devido a abrasão, erosão ou cavitação e no aparecimento de fissuras provenientes da ação do gelo e degelo ou temperaturas extremas. Os mecanismos químicos, por sua vez, se dividem em: (a) hidrólise dos hidratos da matriz cimentícia devido a interação com ácidos orgânicos e inorgânicos; (b) interações entre os hidratos da matriz cimentícia com os íons sulfato (SO_4^{2-}), provenientes de fontes externas ou internas, ou com os álcalis presentes nos agregados utilizados para a composição do concreto, resultando em produtos expansivos; e (c) reações de troca iônica entre agentes agressivos e a matriz cimentícia.

Em estruturas armadas há ainda a possibilidade da degradação do elemento estrutural devido a ação do dióxido de carbono (CO_2) ou pela presença de íons cloreto (Cl^-), que, ao penetrarem nos poros do concreto propiciam o desencadeamento do processo corrosivo nas armaduras de aço. A Federação Internacional do Concreto (FÉDÉRATION INTERNATIONALE DU BÉTON, 2011) aponta a corrosão como o mecanismo de degradação mais comum nas estruturas de concreto armado, sendo os íons cloreto (Cl^-) os principais agentes agressivos responsáveis pelo processo corrosivo nas estruturas litorâneas e em pontes.

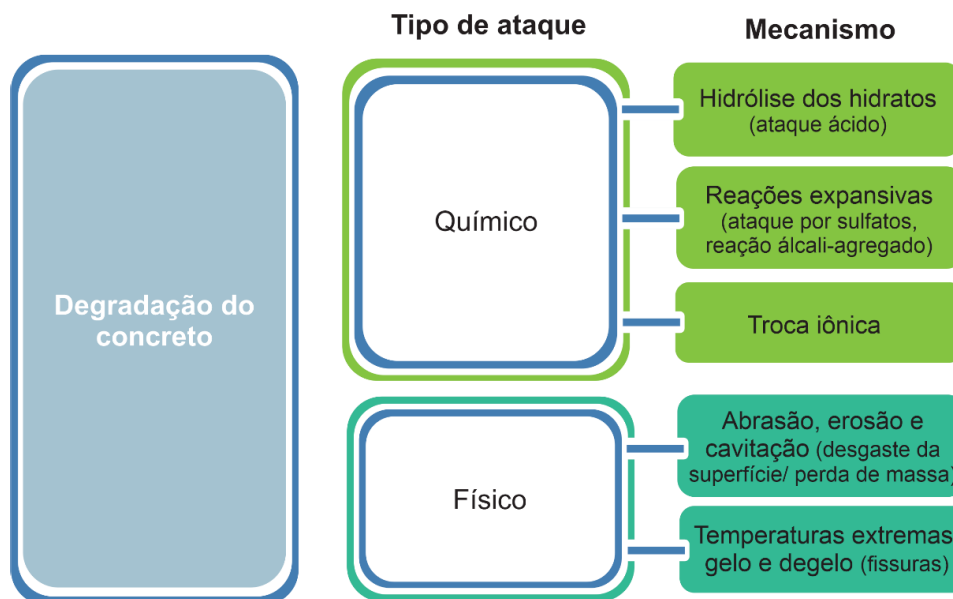


Figura 1.1 – Mecanismos de degradação do concreto.

Fonte: Adaptado de FÉDÉRATION INTERNATIONALE DU BÉTON (2011) e MEHTA; MONTEIRO (2014).

Diversos estudos abordam a corrosão induzida pelo ataque por cloretos considerando o cloreto de sódio (NaCl), tipicamente encontrado em ambientes marinhos (BORADE e KONDRAIVENDHAN, 2019; JAIN e PRADHAN, 2019; WANG, HE e FEI, 2018; WEERDT, LOTHENBACH e GEIKER, 2019); e/ou provenientes do gelo e degelo (SU; WANG, 2015; WANG et al., 2018). Porém, o mecanismo de degradação devido ao ataque por Cl^- não acontece exclusivamente em tais ambientes.

Um estudo foi desenvolvido por Carmona Filho (1998) no Armazém 2 do TEFER – Terminal de Fertilizantes de Conceiçãozinha da CODESP, em Santos/SP, e indicou uma profunda e precoce degradação dos elementos estruturais devido a elevada agressividade imposta pelo armazenamento dos fertilizantes, sendo o cobrimento de concreto e a pintura protetora insuficientes para garantir a vida útil das estruturas. Segundo o autor, a indústria de fertilizantes possui sólidos agressivos em suspensão, devido a movimentação dos produtos por equipamentos pesados e soluções iônicas saturadas de origem clorídrica, sulfática e nítrica em contato direto com as estruturas. De acordo com a NBR 6118 (2014), tais características conferem uma classe de agressividade ambiental IV e elevado risco de deterioração em relação ao concreto e as armaduras de aço.

De maneira semelhante, Felske et al. (2004) ao analisarem os elementos estruturais de uma indústria de fertilizantes localizada no distrito industrial de Rio Grande, Rio Grande do Sul – Brasil, verificaram um elevado grau de deterioração do concreto e de corrosão das armaduras de aço devido a exposição aos cloretos e sulfatos provenientes dos produtos manipulados no processo de produção na forma de sais inorgânicos, como o cloreto de potássio (KCl) e o sulfato de amônia ((NH₄)₂SO₄); ou expelidos na forma de gases e fumaça pelas chaminés (SO₂, SO₃, NH₄Cl, HCl). Os autores verificaram ainda, que a ação dos cloretos em relação a corrosão das armaduras de aço promove uma degradação superior a ação do macro clima característico de ambientes marinhos, sendo observado um elevado grau de corrosão das armaduras de aço nas estruturas da esteira por onde passam as matérias primas que fazem parte do processo de corrosão, como mostra a Figura 1.2. Adicionalmente, Carmona Filho (1998) afirma que a penetração de cloretos na matriz cimentícia endurecida é mais intensa que a de sulfatos, sendo um agente agressivo importante no que tange a corrosão das armaduras de aço das estruturas inseridas na indústria de fertilizantes.



Figura 1.2 – Inspeção visual do pilar de concreto armado da estrutura de sustentação da esteira transportadora de matéria prima. (a) Deterioração do concreto e corrosão da armadura; (b) Destacamento do concreto característico da corrosão da armadura.

Fonte: FELSKE et al. (2004).

Considerando o contexto da durabilidade de estruturas, o elevado grau de deterioração do concreto e de corrosão das armaduras de aço indicado nos estudos conduzidos por Carmona Filho (1998) e Felske et al. (2004), a degradação de estruturas

em concreto armado presente na indústria de fertilizantes é uma das áreas de estudo do Grupo de Patologia e Recuperação das Construções da Universidade Federal do Paraná sob a coordenação do prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros, tendo como objetivo a busca do aumento de vida útil das estruturas inseridas em tal ambiente.

Uma alternativa para a melhoria de desempenho das estruturas em concreto armado, no que tange a penetração de agentes agressivos, é a incorporação de adições minerais pozolânicas ao aglomerante, como a sílica ativa e a sílica de casca de arroz.

As adições pozolânicas oferecem maior resistência contra a entrada de agentes agressivos na matriz cimentícia, visto que: (a) promovem o refinamento dos poros e a densificação da matriz cimentícia; (b) reagem com a portlandita (Ca(OH)_2) formando produtos secundários que se depositam nos vazios; e (c) são responsáveis pelo refinamento da zona de transição entre o agregado e matriz cimentícia (JAMIL et al., 2016; KHAN; SIDDIQUE, 2011; SADRMOHTAZI; TAHMOURESI; KHOSHKBIJARI, 2018). Em relação a penetração de íons cloreto no concreto, a incorporação da sílica ativa e da sílica de casca de arroz no concreto, em quantidades adequadas, é capaz de reduzir o ingresso do agente agressivo na matriz cimentícia, contribuindo com o aumento da vida útil das estruturas no que concerne o processo de corrosão induzida por cloretos (AGUIRRE-GUERRERO; MEJÍA-DE-GUITÉRREZ; MONTÊS-CORREIA, 2016; RAMASAMY, 2012) .

1.1 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo contribuir com o estudo do comportamento das estruturas inseridas na indústria de fertilizantes, através da análise da profundidade de penetração de íons cloreto provenientes da contaminação por cloreto de potássio (KCl) de maneira comparativa ao cloreto de sódio (NaCl).

Com o intuito de alcançar o objetivo geral, foram definidos alguns objetivos específicos a serem alcançados ao longo da pesquisa, listados a seguir:

- Avaliar o moinho de bolos como método de dispersão das partículas da sílica ativa;

- Avaliar uma alternativa otimizada ao concreto convencional frente a contaminação por cloretos, através da utilização de adições pozolânicas de elevada reatividade (sílica ativa e sílica de casca de arroz) em conjunto com o cimento Portland na composição do aglomerante;
- Verificar a influência do tipo e da quantidade de adição pozolânica nas propriedades mecânicas e físico-químicas do concreto;
- Analisar a influência do tipo de cátion presente no sal contaminante em relação a profundidade de penetração de íons cloreto, utilizando o cloreto de potássio (K^+) de maneira comparativa ao sódio (Na^+).

1.2 JUSTIFICATIVA

O potássio (K) é uma das fontes nutritivas para culturas vegetais mais utilizada no mundo, sendo obtido principalmente pela extração do cloreto de potássio (KCl) a partir do minério de silvinita ou extraído de rochas carnalíticas. O cloreto de potássio (KCl), também denominado muriato de potássio (MOP), é o principal sal utilizado no setor agropecuário como fonte de potássio (K_2O) para o desenvolvimento de fertilizantes utilizados nas culturas vegetais.

Segundo a Associação Internacional de Fertilizantes (IFA), a produção de fertilizantes a base de potássio chegou a 68,6 milhões de toneladas em 2018, sendo o Canadá, Rússia, Bielo-Rússia e Alemanha responsáveis por 65% da produção mundial (INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION (IFA), 2020). No mesmo ano, foi observado um aumento de 1,7% na demanda de tais produtos em relação ao período anterior, sendo previsto um aumento na demanda de potássio (K) em relação aos demais nutrientes (nitrogênio - N e fosforo - P) nos próximos anos, devido a necessidade de reequilibrar a fertilização em diversas regiões e reduzir as perdas de nitrogênio (N) e fósforo (P) para o meio ambiente (INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION (IFA), 2018). Dessa maneira, apesar da sua importância econômica para o setor do agronegócio, as estruturas inseridas na indústria de fertilizantes encontram-se expostas ao cloreto de potássio (KCl) e possuem elevada probabilidade de degradação através do mecanismo de corrosão induzida por cloretos.

Sob o ponto de vista científico, a degradação das estruturas em concreto armado pela ação dos íons cloreto é um tema amplamente explorado e apresenta um crescimento de artigos publicados em periódicos nos últimos 10 anos, chegando a aproximadamente 2000 pesquisas no ano de 2019 ao considerar a busca através dos termos “*chloride AND concrete*” na base de dados Science Direct no dia 31 de março de 2020, como mostra a Figura 1.3. Grande parte destes estudos considera o cloreto de sódio (NaCl) como fonte de fornecimento de íons cloreto, visto que é um sal presente em abundância no ambiente marítimo e amplamente utilizado para o degelo de estruturas em ambientes com baixas temperaturas. Porém, a influência do cátion associado ao íon cloreto no processo de difusão e de corrosão é algo pouco explorado, se restringindo a 68 artigos científicos publicados na base de dados Science Direct e 105 artigos publicados em periódicos revisados por pares no Portal de Periódicos CAPES ao considerar uma busca através dos termos *chloride AND concrete AND “cation type”* em ambas fontes de pesquisa, no dia 31 de março de 2020.

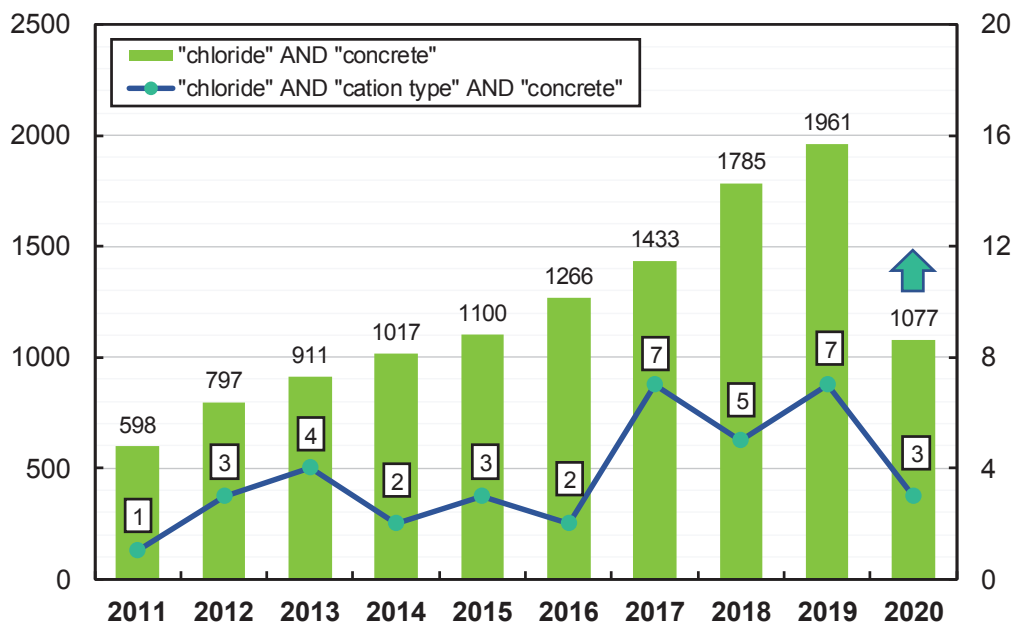


Figura 1.3 – Número de publicações na base de dados Science Direct para o período proposto.
Fonte: Autoria própria (2020).

O número de publicações diminui ainda mais ao considerar quais destas pesquisas abordam a influência do cátion potássio (K^+) como cátion associado ao íon cloreto (Cl^-)

atuando como agente agressivo nos compósitos cimentícios, como indica o Quadro 1.1. Cabe ressaltar que o levantamento realizado considera as publicações encontradas pela busca através dos termos *chloride AND concrete AND "cation type"* na base de dados Science Direct e no Portal de Periódicos CAPES, em conjunto.

Quadro 1.1 – Lista de estudos que contemplam o KCl como fonte de contaminação ao buscar pelos termos *chloride AND concrete AND "cation type"* na base de dados Science Direct e Portal de Periódicos CAPES, em conjunto

Autores	Título do artigo	Periódico	Ano de publicação
Hansson, Frølund e Markussen	The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in	Cement and Concrete Research	1985
Chatterji	Transportation of ions through cement-based materials. Part 3: experimental evidence for the basic equations and some important deductions	Cement and Concrete Research	1994
Jiang et al.	Influence of chloride salt type on threshold level of reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions	Construction and Building Materials	2012
Zhu et al.	Effect of chloride salt type on chloride binding behavior of concrete	Construction and Building Materials	2012
Song et al.	Influence of cation type on diffusion behavior of chloride ions on concrete	Construction and Building Materials	2015
Sharma et al.	Rebar corrosion due to chlorides in synergy with sodium, potassium, and magnesium	Construction and Building Materials	2018
Tran et al.	A numerical model including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation in order to explain cation type effect on chloride binding capability of concrete	Construction and Building Materials	2018
Chu et al.	Influence of cation types on the stability of bound chloride ions in cement mortar simultaneously under electric field and SO_4^{2-} attack	Construction and Building Materials	2020

Fonte: Autoria própria (2020).

Considerando o explanado, é fundamental a consolidação do comportamento dos compósitos cimentícios em relação a penetração dos íons cloreto, quando associados ao íon potássio (K^+). Adicionalmente, torna-se essencial a avaliação do uso de materiais alternativos, como a sílica ativa e a sílica de casca de arroz, que otimizem os aspectos de durabilidade e a eficiência dos concretos expostos ao cloreto de potássio (KCl). De acordo com Tang et al. (2015), a incorporação de adições pozolânicas no concreto é uma

abordagem economicamente efetiva no que tange a durabilidade das estruturas, quando realizada de forma ótima em relação ao tipo de adição e ao teor de substituição.

A sílica ativa e a sílica de casca de arroz são subprodutos provenientes da indústria de manufatura, sendo a produção da sílica de casca de arroz estimada em 140 milhões de toneladas no ano de 2018 (SINGH, 2018). Dessa maneira, a incorporação de tais adições no concreto contribuem com o aspecto sustentável da construção civil ao serem utilizadas como substituição parcial do cimento na composição do aglomerante, visto que: (a) promovem um menor uso de recursos naturais para a produção do clínquer; (b) contribuem com a redução das principais emissões provenientes da indústria cimentícia, como o mercúrio, o dióxido de carbono (CO_2), os óxidos de nitrogênio (NO_x) e o dióxido de enxofre (SO_2); e (c) há um reaproveitamento de resíduos industriais, evitando o seu descarte em aterros sanitários e a contaminação do meio ambiente.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente estudo encontra-se dividido em seis capítulos, sendo os capítulos 4 e 5, capítulos individuais, ou seja, cada um possui programa experimental, apresentação e discussão dos resultados e conclusões. Ao fim deste trabalho, um capítulo apresenta as considerações finais gerais acerca do assunto. O título dos capítulos, bem como um detalhamento conciso das atividades desenvolvidas em cada etapa, é apresentado a seguir:

- Capítulo 2 – Corrosão induzida pela ação de cloretos no concreto armado;
Apresenta os principais aspectos acerca dos mecanismos de corrosão induzida pela ação de cloretos no concreto armado e dos mecanismos de transporte dos íons cloreto. Assim como as informações relevantes presentes na bibliografia a respeito da influência dos fatores abordados como variáveis do presente estudo em tais mecanismos.
- Capítulo 3 – Caracterização dos materiais
Abrange a caracterização dos materiais empregados ao longo do estudo.

- Capítulo 4 – Influência da granulometria da sílica ativa nas propriedades da matriz cimentícia;

No estudo em pasta de cimento e sílica ativa o objetivo é identificar a influência da sílica ativa nas propriedades físicas, químicas e mecânicas, considerando o efeito de aglomeração das partículas e diferentes composições granulométricas da adição pozolânica.

- Capítulo 5 – Mecanismos de transporte de íons cloreto em concretos contendo adições pozolânicas de elevada reatividade;

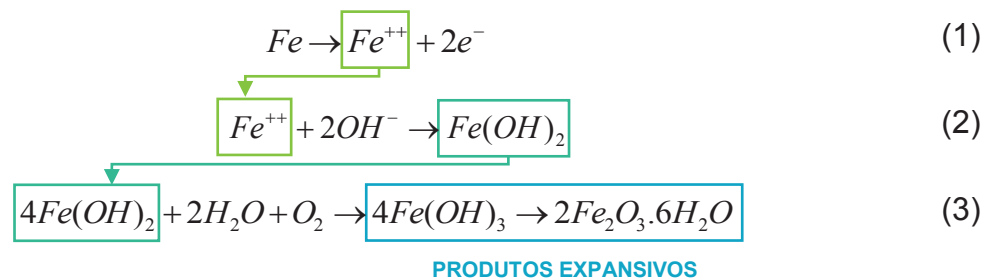
O estudo dos mecanismos de transporte dos íons cloreto no concreto tem como finalidade caracterizar a estrutura física do compósito em relação ao transporte de íons cloreto (Cl^-) associados ao potássio (K^+) de forma comparativa ao sódio (Na^+).

- Capítulo 6 – Considerações finais.

Apresenta uma análise sistêmica geral acerca dos resultados obtidos nas diferentes etapas da pesquisa.

2 CORROSÃO INDUZIDA PELA AÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO ARMADO

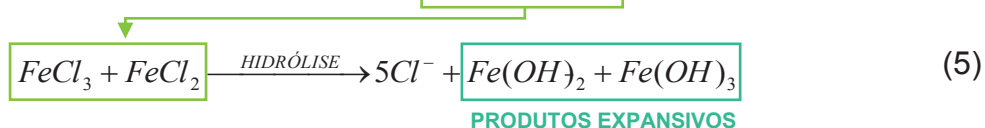
A corrosão do aço é um processo eletroquímico, que ocorre na presença de água e oxigênio, e consiste na criação de uma diferença de potencial entre duas regiões através de reações de oxi-redução, com condutividade elétrica através do metal e sob a presença de um eletrólito. Para o aço incorporado ao concreto, as reações anódicas e catódicas ocorrem no aço, envolvendo a oxidação ou dissolução do aço, como mostram as Equações (1) a (3). A solução aquosa nos poros do concreto age como eletrólito, permitindo a circulação de íons e a formação de uma diferença de potencial devido as heterogeneidades do material (HELENE, 1993; ZHOU et al., 2015).



Os íons cloreto podem ser provenientes da contaminação dos agregados, da água ou da interação com o ambiente. Sob a forma de íons livres (Cl^{-}) e presentes em quantidade suficiente em conjunto com a água e o oxigênio, são responsáveis pela quebra da camada de proteção do aço, propiciando o desenvolvimento de uma diferença de potencial, e, conseqüentemente, o início do mecanismo de corrosão (CASCUDO, 1997; HELENE, 1993).

O mecanismo de quebra da camada de passivação é um processo que necessita de uma investigação em escala atômica, sendo difícil determinar como ocorre sua interação com os íons cloreto. De acordo com o ACI Committee 222 (2001), existem três teorias que podem explicar a ação dos cloretos na corrosão do aço. A primeira aplica-se a camadas de passivação mais espessas e consiste na penetração dos íons cloreto em pontos fragilizados, criando defeitos iônicos que dispersam coloidalmente o filme passivo e permitem a penetração dos íons. Em contrapartida, nas camadas mais finas ocorre uma competição entre os íons cloreto com os íons hidroxila ou o oxigênio dissolvido, impedindo a formação de uma camada passiva.

Por fim, na teoria do complexo transitório admite-se uma competição entre os íons cloreto e os íons hidroxila pelos íons de ferro produzidos durante a corrosão do metal, ocasionando a formação de um complexo solúvel de cloreto de ferro na área anódica, denominado complexo transitório, conforme mostra a Equação (4). De acordo com Andrade (2019) os primeiros átomos de ferro liberados pela ação dos cloretos na despassivação hidrolisam a água, diminuindo o pH local. Esse efeito é neutralizado pela capacidade de tamponamento dos hidróxidos, provenientes principalmente da portlandita, que possuem a capacidade de reparar a camada passiva. Nessa perspectiva, o teor crítico de cloretos é atingido quando a quantidade de Fe^{2+} dissolvido não pode ser neutralizado pelos álcalis da matriz cimentícia. A partir deste momento, os complexos transitórios difundem-se para outras regiões e, quando atingem uma região de elevado pH e elevada concentração de oxigênio, decompõem-se, precipitando hidróxidos de ferro e íons cloreto (Equação (5)) (ACI COMMITTEE 222, 2001; BROOMFIELD, 2007).



Os cloretos liberados ficam livres para se combinarem novamente, sendo atraídos para a região anódica para reagir com outros íons ferro, como mostra a Figura 2.1. Dessa maneira, como o processo de corrosão não é cessado, os íons ferros continuam a migrar dentro do concreto, resultando na formação de produtos expansivos que promovem tensões internas e a fissuração do concreto (ANDRADE, 2019). Helene (1993) afirma ainda que, como as reações continuam sem consumir novos íons cloreto, tal contaminante atua como catalisador do processo corrosivo. Adicionalmente, Silva (2013) cita a possibilidade da existência de descontinuidades na película de passivação, causadas pelas diferenças de potencial provenientes de fontes externas ou ocasionadas pelo próprio processo eletroquímico, que permitiriam facilmente o acesso dos íons cloreto a superfície do metal.

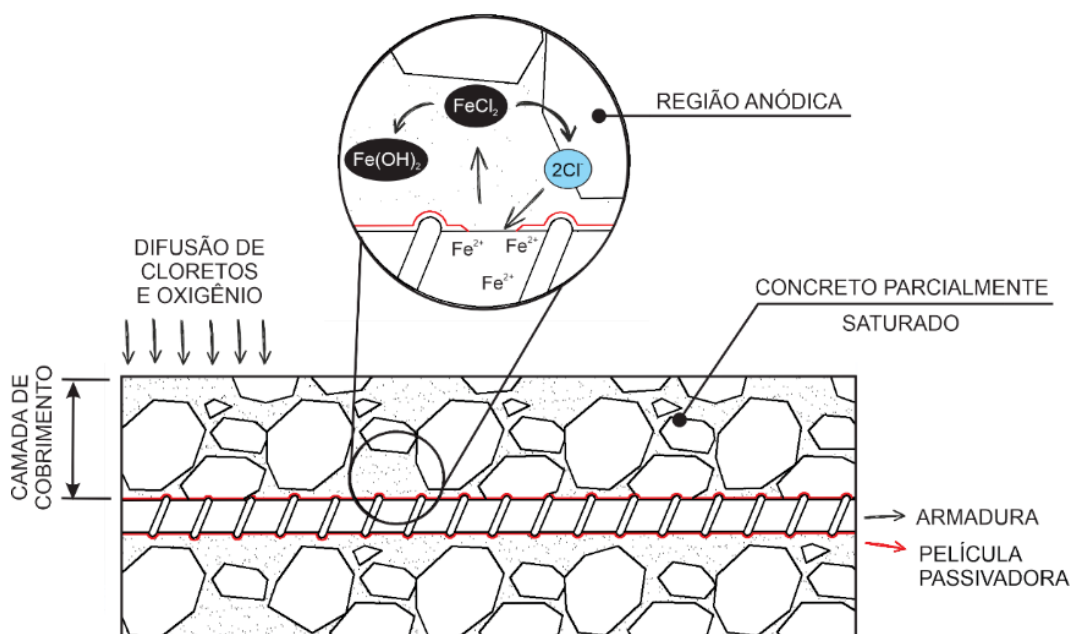


Figura 2.1 – Representação esquemática da corrosão do aço induzida por íons cloreto
Fonte: Adaptado de CASCUDO (1997).

Sob o ponto de vista macroscópico, os íons cloreto agem promovendo acidificações que levam a desestabilização do filme de óxidos passivos e a dissolução localizada da pasta de cimento, que diminui o pH da região e contribui com a deterioração da película de proteção. Porém, o resto dos poros retêm sua alcalinidade, mantendo passivo o restante da superfície do metal. O ataque prossegue em profundidade, não se espalhando lateralmente pela armadura de aço e sendo conhecido por corrosão por “pite” (ANDRADE, 2019). Dessa maneira, a corrosão induzida pelos íons cloreto é considerada uma ação extremamente deletéria, visto que os íons cloreto são responsáveis pela despassivação da armadura de aço, participam ativamente do mecanismo de corrosão e ocasionam uma deterioração profunda nas armaduras de aço.

2.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CLORETOS NO CONCRETO

O concreto é um material heterogêneo constituído essencialmente por uma matriz cimentícia que envolve partículas ou fragmentos de agregados, resultando em uma estrutura com uma rede contínua de poros da matriz cimentícia e uma zona de transição pasta/agregado após o endurecimento. A maioria das formas de deterioração do concreto estão relacionadas com a entrada de agentes agressivos, sendo eles líquidos ou gasosos. Silva (2011) indica a influência de vários fatores nos

mecanismos de transporte de agentes agressivos para o interior do concreto, podendo estes serem intrínsecos ao compósito (dimensão dos poros, zona de transição, espessura de cobrimento, grau de hidratação do cimento e presença de adições) ou extrínsecos (tipo e concentração das substâncias contaminantes e condições de uso da estrutura).

O transporte de substâncias dentro do concreto depende também da natureza da matéria transportada e da força motriz do processo, podendo ocorrer devido ao gradiente hidráulico, ao gradiente de concentrações ou ao movimento da umidade (HELENE, 1993). No caso da corrosão induzida por cloretos, a durabilidade do concreto e da armadura de aço está relacionada ao ingresso de íons cloreto. De acordo com Zhou et al. (2015) o ingresso de cloretos no concreto se dá através dos principais mecanismos de ingresso de água e de difusão de íons, tais como a absorção por sucção capilar, a permeabilidade e a difusão de íons, evidenciando assim a necessidade da dissolução deste contaminante em água para a sua penetração no concreto.

No entanto, Cascudo (1997) afirma ser restrita a contaminação do concreto pelo mecanismo de permeabilidade. O processo de penetração de cloretos depende das condições de umidade e exposição do concreto, podendo ser conduzido por mecanismos diferentes ou simultâneos (ABDELRAHMAN; XI, 2018). Medeiros et al. (2013) analisando uma estrutura em concreto armado no Rio de Janeiro, descreve que o processo de contaminação por cloretos ocorre inicialmente por deposição física dos íons cloreto provenientes da atmosfera marinha na superfície do concreto. Posteriormente, com a incidência de chuvas, ocorre a dissolução de tais contaminantes e a sua penetração na matriz cimentícia pelo mecanismo de absorção por capilaridade. A partir de tal momento, os íons cloreto passam a avançar em profundidade pelo mecanismo de difusão iônica.

Neste contexto, os mecanismos de transporte apresentados a seguir constituem os principais meios de ingresso de íons cloreto nas estruturas de concreto.

2.1.1 Absorção por sucção capilar

A absorção por sucção capilar consiste na movimentação dos fluidos através das forças criadas dentro dos poros capilares, provenientes da tensão existente entre a superfície da água e a parede dos poros, sendo dependente de características como

tensão superficial, viscosidade e densidade do material absorvido, além da estrutura dos poros (diâmetro, tortuosidade e continuidade) (BJEGOVIC et al., 2016). Kropp et al. (1995) afirmam que a quantidade de fluido transportado por uma superfície sólida assume um estado não estacionário, sendo uma função do tempo de exposição. Porém, caso as condições de contorno sejam mantidas constantes, a sucção capilar transporta o fluido até certo ponto do sólido em um processo de estado estacionário, como indica a Figura 2.2.

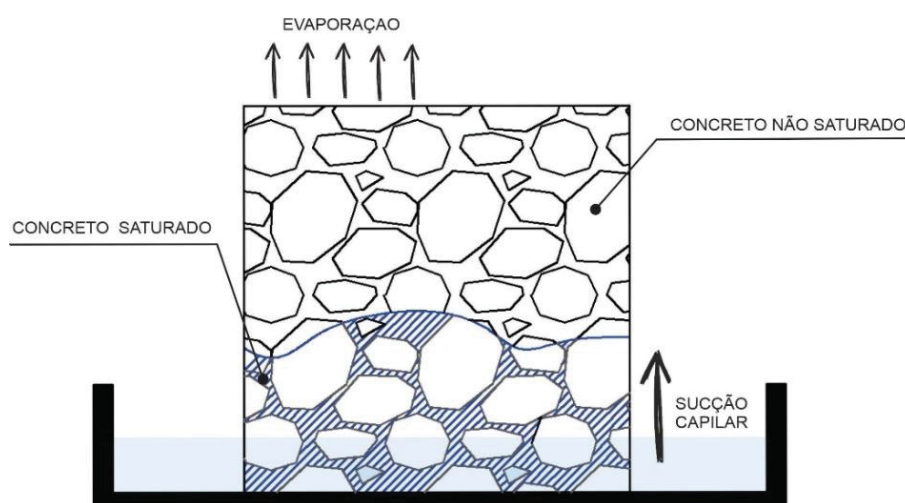


Figura 2.2 – Representação da absorção de água por sucção capilar.
Fonte: Autoria própria (2020).

Alguns autores afirmam que a absorção por sucção capilar é um mecanismo importante para o ingresso de cloretos na matriz cimentícia em condições não saturadas (BJEGOVIC et al., 2016; MEDEIROS, 2008; MEDEIROS; HELENE, 2009). Tal constatação se deve ao fato de que, quando em contato com uma solução contaminante contendo íons cloreto, o compósito cimentício irá absorver o fluido através de dois mecanismos, um relacionado ao gradiente de concentração de íons e o outro relacionado ao gradiente de umidade.

Homan, Ababneh e Xi (2016) determinaram o perfil de cloretos em concretos expostos a soluções contendo 3,5 e 5,0% de NaCl ao longo do tempo, considerando duas condições iniciais distintas: concretos completamente e parcialmente saturados. Os autores observaram que o transporte de umidade aumenta significativamente o processo de penetração de cloretos no concreto. De maneira semelhante, Chalabi, Bezzar e Khelidj (2017) e Abdelrahman e Xi (2018) verificaram uma maior penetração de cloretos em concretos parcialmente saturados quando comparados a concretos

completamente saturados, visto que, a presença de poros na condição não saturada promove a convecção dos íons sob um gradiente de pressão capilar em conjunto com a difusão sob um gradiente de concentração. Nesta perspectiva, há um aumento na penetração do agente agressivo, promovido pela ação conjunta da absorção do fluido através das forças capilares e do mecanismo de difusão.

Medeiros et al. (2013) e Medeiros-Junior et al. (2015), relatando dados de inspeção de estruturas em serviço expostas ao ambiente contaminado por cloretos, mostraram que as condições que envolvem a saturação parcial do compósito cimentício (ciclos de molhagem e secagem) são as mais agressivas em relação ao processo de corrosão das armaduras de aço, ressaltando a ação da absorção capilar em determinadas estruturas.

2.1.2 Difusão iônica

De acordo com Medeiros, Hoppe Filho e Helene (2009) a difusão é um dos principais mecanismos responsável pela penetração de cloretos em uma estrutura de concreto armado. A difusão iônica consiste no transporte espontâneo de íons, através de um fluxo, partindo de uma região com elevada concentração para uma região de baixa concentração, visando atingir o equilíbrio iônico entre as duas regiões, como mostra a Figura 2.3.

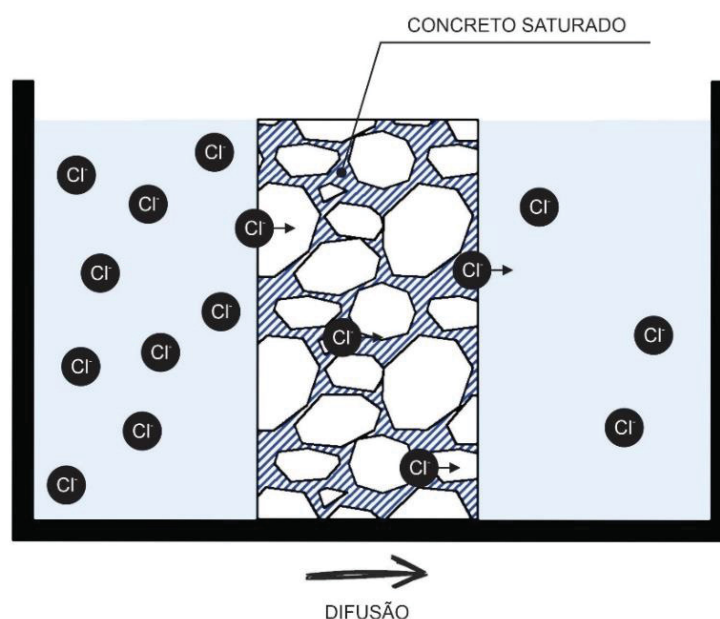


Figura 2.3 – Representação do mecanismo de difusão de íons cloreto.
Fonte: Adaptado de MEDEIROS (2008).

No concreto o gradiente de concentração iônica pode acontecer entre o meio externo e o interior do material, ou até mesmo entre duas regiões dentro do próprio concreto, sendo essencial a interconexão dos capilares e a existência de uma fase líquida contínua (ZHOU et al., 2015).

Os mecanismos de transporte iônico em solução podem ser descritos por meio da equação eletroquímica conhecida como equação estendida de Nernst-Planck, que descreve o fluxo unidirecional de um determinado íon considerando a ação simultânea de um gradiente de concentração, um campo elétrico e um fluxo do solvente, como indicado por Bjegovic et al. (2016) e indicado na Equação (6). O coeficiente de difusão (D) representa a habilidade do material em permitir o fluxo de uma determinada substância pela sua massa. Esta equação permite a determinação de tal parâmetro por meio do registro de fluxo iônico total, proveniente da difusão, migração e convecção.

$$-J_i = D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial E(x)}{\partial x} + C_i v_i(x) \quad (6)$$

Sendo: J_i - fluxo da espécie iônica i (mol/(m²s));

D_i - coeficiente de difusão da espécie iônica i em função da localização x (mols/m³);

C_i - concentração da espécie iônica i em função da localização x (mol/m³);

z_i - valência da espécie iônica (para cloretos = -1);

F - constante de Faraday ($F=9,648 \times 10^4$ J/(V.mol));

R - constante universal dos gases ($R=8,314$ J/(mol.K));

T - temperatura (K);

$E(x)$ - potencial elétrico aplicado em função de x (V);

L - espessura da seção penetrada (m);

v_i - velocidade de convecção de i (m/s).

Medeiros (2008) afirma que, para a aplicação em concretos, a parcela referente a convecção não existe, visto que a velocidade de convecção (v_i) é anulada devido

ao elevado grau de saturação necessário para a difusão dos íons. Dessa maneira, considerando apenas a ação do gradiente de concentração, é possível realizar a determinação do coeficiente de difusão (D) dos íons cloreto no concreto com o auxílio das leis de Fick, por meio de dois estados distintos.

Assumindo a primeira lei de Fick para o fluxo de íons, o coeficiente de difusão para o estado estacionário é determinado através da Equação (7) (BJEGOVIC et al., 2016).

$$J = -D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

Sendo: J - fluxo iônico (mol/(m²s));

D_{eff} - coeficiente de difusão efetivo;

C - concentração iônica no líquido dos poros (mol/m³);

O mecanismo de difusão no estado estacionário é raramente atingido em estruturas reais, visto que o concreto é um compósito cimentício que possui: (a) uma microestrutura modificada ao longo do tempo devido a sua contínua hidratação; e (b) a capacidade de alterar a concentração da solução iônica através da utilização de íons cloreto para a formação dos compostos de Friedel (BJEGOVIC et al., 2016). A capacidade de fixação de íons cloreto é diretamente influenciada pela composição química e pela estrutura dos poros do compósito, ocorrendo uma subestimação do coeficiente de difusão enquanto a capacidade de fixação do sólido ainda não esteja esgotada (KROPP et al., 1995).

Dessa maneira, a segunda lei de Fick é aplicada para a determinação do coeficiente de difusão no estado não estacionário, considerando a mudança na difusão através da mudança do fluxo por unidade de profundidade (Equação (8)). A partir de dados experimentais, é possível determinar o coeficiente de difusão no estado não estacionário considerando dois diferentes parâmetros de entrada: (a) a profundidade de penetração de cloretos, como mostrado na Equação (9); e (b) o perfil de penetração de íons cloreto, indicado pela Equação (10) (MEDEIROS, 2008; ZHOU et al., 2015).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{ns} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8)$$

$$x_d = 4\sqrt{D_{ns}t} \quad (9)$$

$$c = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ns}t}} \right) \right] \quad (10)$$

Sendo: c - concentração do íon na distância x (kg/m³);

D_{ns} - coeficiente de difusão no estado não estacionário (m²/s);

t - tempo de exposição aos íons cloreto (s);

x - distância da superfície exposta (m);

x_d - profundidade de penetração (m);

c_0 - concentração do íon na superfície exposta (kg/m³);

erf - função erro de Gauss.

2.1.3 Migração iônica

A migração iônica é caracterizada pelo transporte de íons através da aplicação de um diferencial de potencial elétrico oriundo de campos elétricos externos (CASCUDO, 1997; HELENE, 1993). Os íons cloreto são íons com carga elétrica negativa, sendo o seu movimento facilitado na presença de um campo elétrico. Apesar da atuação concomitante dos dois mecanismos de transporte de massa no concreto, a parcela da difusão é desprezível em relação a migração para diferenças de potencial maiores que 10V (MEDEIROS, 2008). Dessa maneira, a Equação (6) pode ser condensada e o coeficiente de migração (M) é determinado pela Equação (11).

$$J = \frac{zF}{RT} MC \frac{dE}{dx} \quad (11)$$

Sendo: J - fluxo (g/(m²s));

M - coeficiente de migração em função da localização x (m²/s);

C - concentração (g/m³);

z – carga elétrica (para cloretos = -1);

F - constante de Faraday ($F=96,48 \text{ J}/(\text{V}\cdot\text{mol})$);

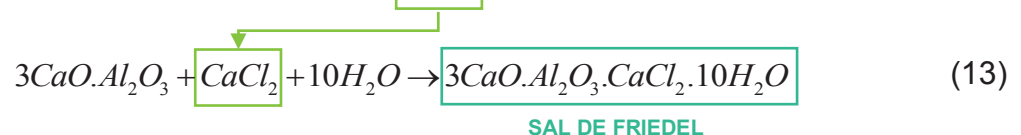
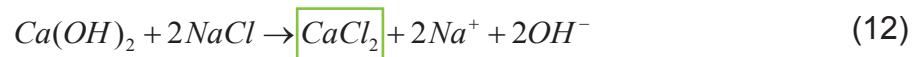
R - constante universal dos gases ($R=8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$);

T - temperatura (K);

E - potencial elétrico aplicado (V);

2.2 TIPOS DE CLORETOS DENTRO DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Os cloretos podem ser encontrados no interior dos compósitos cimentícios em três maneiras distintas: (a) combinados quimicamente; (b) adsorvidos na superfície dos poros; e (c) íons livres na solução dos poros. Os cloretos combinados quimicamente são aqueles provenientes da interação com produtos hidratados e as fases aluminatos do cimento (C_3A), através das Equações (12) e (13), resultando em estruturas cristalinas com morfologia hexagonal escamosa, denominados sal de Friedel (FLOREA; BROUWERS, 2012; MA et al., 2009). Dessa maneira, a colmatação dos poros e a utilização dos íons cloreto para a formação dos sais de Friedel retardam o seu mecanismo de difusão na matriz cimentícia.



Os cloretos adsorvidos, ou fisicamente combinados, são aqueles que encontram-se fisicamente aderidos a estrutura cristalina do CSH, devido a atuação das forças de van der Waals aliada as forças eletrostáticas entre os íons cloreto e os produtos hidratados do cimento. Segundo Elakneswaran, Nawa e Kurumisawa (2009) e Guo et al. (2019), as partículas de CSH possuem em sua superfície cargas positivas, propiciando a adsorção dos íons cloreto através da teoria da dupla camada elétrica. Adicionalmente, Plusquellec e Nonat (2016) afirmam que os íons cloretos tendem a se acumular na camada difusa das partículas de silicato de cálcio hidratado (CSH), competindo com os íons hidroxila (OH^-). Dessa maneira, tanto a fase aluminato (C_3A) quanto o CSH são responsáveis pela capacidade de fixação de íons cloreto pela matriz cimentícia.

Os cloretos livres correspondem a parcela de cloretos não combinados no interior do compósito cimentício, sendo responsável pela despassivação da armadura de aço e, posteriormente, pelo mecanismo de corrosão, através da ligação com os átomos de ferro da armadura. Segundo Cascudo (1997), existe um valor crítico de cloretos para o rompimento da película de passivação e início do mecanismo de corrosão. A Tabela 2.1 apresenta o teor crítico de cloretos totais (cloretos livres + cloretos combinados) considerado por diferentes normativas, para diferentes condições de exposição das estruturas em concreto. Porém, é necessário a realização de uma análise individual para cada situação específica, devido a presença de variáveis simultâneas relativas a composição da matriz cimentícia, a solução contaminante de cloreto e o ambiente de exposição, que irão influenciar em tal parâmetro.

Tabela 2.1 – Teor crítico de cloretos totais em estruturas de concreto segundo diferentes normatizações.

Norma	País	Ano	Teor crítico de cloretos totais*
NBR 12655	Brasil	2015	≤ 0,15%, para estruturas em concreto armado inseridas em ambiente com cloretos
			≤ 0,30%, para estruturas em concreto armado inseridas em ambiente sem cloretos
			≤ 0,40%, para estruturas em concreto armado inseridas em ambiente seco ou protegido da umidade
			≤ 0,05%, para concreto protendido
ACI 318-14	EUA	2014	≤ 0,15%, para estruturas em concreto inseridas em ambiente com cloretos
			≤ 0,30%, para estruturas em concreto inseridas em ambiente normal
			≤ 0,40%, para estruturas em concreto inseridas em ambiente seco
			≤ 0,06%, para concreto protendido
BS 8110-1	Reino Unido	1997	≤ 0,40% para todas as situações

*em relação à massa de cimento

Fonte: NBR 12655 (2015); ACI 318-14 (2014) e BS 8110-1 (1997).

2.3 FATORES INTERVENIENTES

Diversos são os fatores considerados intervenientes no mecanismo de corrosão induzida por cloretos, podendo ser citado: o cobrimento, o tipo de cimento e adições minerais, o tipo de aço, a alcalinidade da matriz cimentícia, o tipo de sal

cloreto, a concentração de sal, o tempo de exposição e a capacidade de fixação de íons cloreto da matriz cimentícia (ARYA; BUENFELD; NEWMAN, 1990; HELENE, 1993; YUAN et al., 2009). O presente item apresenta a influência do tipo de cátion associado ao íon cloreto e a influência da incorporação de adições pozolânicas na matriz cimentícia em relação a profundidade de penetração de íons cloreto e a corrosão induzida pela contaminação por cloretos.

2.3.1 Tipo de cátion associado

Os cátions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são comumente encontrados associados aos íons cloreto em ambientes marinhos e lagos, fazendo parte também da composição dos diversos sais aplicados no degelo de estradas e pontes em locais com baixas temperaturas. Shi et al. (2019) afirmam que a contaminação por cloretos no concreto é um processo complexo e associado a ação tanto do cátion, como do ânion que compõem o sal presente na solução contaminante. Dessa maneira, a presença de diferentes cátions possui diferentes impactos no comportamento de difusão dos cloretos no concreto e, consequentemente, na iniciação do processo corrosivo.

De acordo com Chatterji (1994) o coeficiente de difusão dos íons cloreto, considerando o estado estacionário, é maior em soluções iônicas contendo cátions bivalentes ($MgCl_2$ e $CaCl_2$) do que em soluções iônicas contendo cátions monovalentes ($NaCl$ e KCl) para diferentes concentrações, sendo maior quanto menor o raio iônico dos cátions associados, indicados na Figura 2.4. Além disso, considerando uma mesma concentração de cloretos, o coeficiente de difusão aumenta de 2 a 3 vezes quando o cátion associado ao íon cloreto em uma solução externa muda do Na^+ para o Ca^{2+} , devido a maior força de tração promovida pelo movimento mais lento dos cátions (SHI et al., 2019).

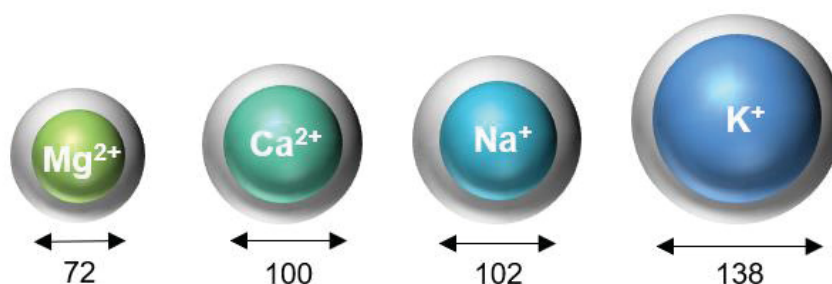


Figura 2.4 – Raio iônico dos principais cátions associados aos íons cloreto (unidade = pm).
Fonte: Autoria própria (2020).

Ao considerar o estado não estacionário do mecanismo de ingresso de cloretos, Song et al. (2015) verificaram que o coeficiente de difusão de íons cloreto com diferentes cátions associados decresce na ordem $K^+ \cong Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Tal comportamento é atribuído a maior capacidade de fixação de íons cloreto para os sais contendo Mg^{2+} e Ca^{2+} em relação ao Na^+ e K^+ , aliado ao coeficiente de difusão do cátion associado (ANDRADE; PAGE, 1986; SONG et al., 2014, 2015; ZHU et al., 2012). Os autores supõem que a natureza do cátion associado possui influência predominante na solubilidade do cálcio (Ca) e na acessibilidade do íon cloreto aos sítios de adsorção. Segundo Hansson, Frølund e Markussen (1985) e Zhu et al. (2012) os cátions Na^+ e K^+ promovem um aumento do pH da solução dos poros do concreto, resultando em uma maior quantidade de íons cloreto na forma livre e uma menor quantidade na forma combinada, quando comparados com os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} .

As soluções agressivas contendo $CaCl_2$ apresentam uma diminuição no seu pH, tendo em vista a ocorrência de uma supressão da solubilidade do hidróxido de cálcio pelo efeito do íon comum Ca^{2+} . Dessa maneira, a diminuição no pH da solução agressiva contendo íons cloreto tende a aumentar a capacidade de fixação de íons na matriz cimentícia e, conseqüentemente, diminuir a profundidade de penetração do agente agressivo (WEERDT et al., 2015). Nas soluções contendo $MgCl_2$, o cátion Mg^{2+} , devido ao menor grau de ionização, reage com o $Ca(OH)_2$ e precipita-se como brucita ($Mg(OH)_2$). De maneira semelhante a situação anterior, à medida que a concentração de Ca^{2+} aumenta ocorre uma diminuição do pH da solução, colaborando com o aumento na fixação de íons e com a diminuição do coeficiente de difusão de íons cloreto.

Adicionalmente, alguns autores afirmam que a capacidade de fixação dos diferentes sais pela matriz cimentícia depende do tipo de cátion associado devido a reação adicional com o $Ca(OH)_2$. A exposição da matriz cimentícia a soluções contendo $CaCl_2$ e $MgCl_2$ resultam na formação de produtos como o oxicleto de cálcio e oxicleto de magnésio, que se depositam dentro dos poros do concreto, alterando a microestrutura do material e levando à diminuição da porosidade da matriz cimentícia (FARNAM et al., 2015; FARNAM; ZHANG; EDWARDS, 2017; QIAO et al., 2018; SONG et al., 2015; WEERDT et al., 2015).

Considerando o teor limite de cloretos, expresso em termos de cloretos livres, para desencadeamento do mecanismo de corrosão, Xu et al. (2011) e Jiang et al. (2012) indicaram que o teor crítico de cloretos é maior em barras de aço expostas a

contaminação contendo diferentes teores de $MgCl_2$ ou $CaCl_2$ em relação as soluções compostas por NaCl ou KCl, como indicado na Tabela 2.2. Em contrapartida, Jiang et al. (2013) observaram o menor teor crítico, em termo de cloretos livres, para concretos com relação água/cimento igual a 0,35, em amostras expostas a soluções contaminantes contendo $MgCl_2$ e $CaCl_2$ em relação ao KCl e NaCl.

A contaminação por cloretos bivalentes ($MgCl_2$ e $CaCl_2$) resultam em uma maior fixação de cloretos e, conseqüentemente, em uma redução do pH mais significativa quando comparados ao cloretos monovalentes (KCl e NaCl). Dessa maneira, o teor de contaminação crítico expresso em termos da relação de íons cloreto e hidroxila ($[Cl^-]/[OH^-]$) e cloretos totais, mostram-se maior na contaminação externa por soluções iônicas contendo cátions bivalentes ($MgCl_2$ e $CaCl_2$) quando comparados com a exposição a soluções iônicas contendo cátions monovalentes (NaCl e KCl), em todos os estudos analisados.

Tabela 2.2 – Influência do cátion associado no teor crítico de cloretos para início do mecanismo de corrosão

Referência	Teor crítico	Fonte de contaminação			
		$CaCl_2$	$MgCl_2$	NaCl	KCl
Xu et al. (2011)	Cloretos livres (%)*	0,46	-	0,37	-
	Cloretos totais (%)*	0,70	-	0,71	-
	$[Cl^-]/[OH^-]$	4,40	-	3,20	-
Jiang et al. (2012)	Cloretos livres (mol/L)	0,04	0,04	0,03	0,03
	$[Cl^-]/[OH^-]$	2,00	2,52	0,81	0,83
Jiang et al. (2013)	Cloretos livres (%)*	0,54	0,52	0,69	0,69
	Cloretos totais (%)*	1,41	1,21	1,12	1,11
	$[Cl^-]/[OH^-]$	1,27	1,35	1,03	1,07

* % em relação a massa total de cimento

Fonte: Adaptado de XU et al. (2011), JIANG et al. (2012) e JIANG et al. (2013).

Por fim, no período de propagação da corrosão, Andrade e Page (1986) indicaram uma maior densidade de corrente de corrosão das barras de aço nas soluções dos poros das pastas contendo $CaCl_2$ quando comparada com a contaminação por NaCl. Posteriormente, Poursaei, Laurent e Hansson (2010) e Jiang et al. (2013) verificaram que a contaminação externa por $CaCl_2$ e $MgCl_2$ influencia diretamente a densidade de corrente de corrosão, sendo este parâmetro maior sob a influência destes cátions em relação a contaminação externa por NaCl e KCl. Porém, Sharma et al. (2018) não conseguiram identificar uma tendência de comportamento

ao estudarem o aspecto eletroquímico as armaduras de aço dentro de prismas de argamassa expostos a soluções com diferentes concentrações de NaCl, KCl e $MgCl_2$, sendo observada apenas uma variação na densidade de corrente de corrosão referente aos diferentes sais presentes na solução contaminante.

2.3.2 Adições pozolânicas

As adições pozolânicas são definidas como um material silicoso ou silico-aluminoso que, quando finamente divididos e sob a presença de água, adquirem poder aglomerante através de uma reação com o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento (NBR 12653, 2015). Dessa maneira, diversos autores indicam que a incorporação de tais adições nos compósitos cimentícios promovem mudanças perceptíveis na fase sólida da matriz cimentícia, na rede de poros e na solução aquosa dos poros, devido a: (a) redução na quantidade de cimento; (b) preenchimento dos vazios entre os grãos de cimento, contribuindo para a redução da permeabilidade e da porosidade capilar do concreto; (c) reações secundárias, que reduzem ou eliminam completamente o hidróxido de cálcio hidratado ($Ca(OH)_2$ - portlandita), formando moléculas secundárias de silicato ou aluminato de cálcio hidratado e conferindo densidade e resistência mecânica ao compósito (ANDRADE; BUJÁK, 2013; JUENGER; SIDDIQUE, 2015; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

A durabilidade das estruturas que utilizam adições pozolânicas na composição do aglomerante apresenta uma melhoria no que concerne a contaminação por cloretos, sendo diversas adições pozolânicas estudadas com o intuito de expandir sua utilização na construção civil. O presente estudo engloba a utilização da sílica ativa e a sílica de casca de arroz, consideradas adições pozolânicas de elevada reatividade. Segundo Hoppe Filho et al. (2013), Chindaprasirt e Rukzon (2015) e Zhou et al. (2015), tais materiais promovem alterações nos mecanismos de transporte atuantes na matriz cimentícia, devido, principalmente, ao refinamento da estrutura porosa. Dessa maneira, a segmentação da porosidade e a criação de vazios tortuosos, levam a uma diminuição na difusividade dos íons cloretos provenientes de fontes externas de contaminação, quando comparadas a mesma composição da matriz cimentícia sem adição, como mostra a Figura 2.5.

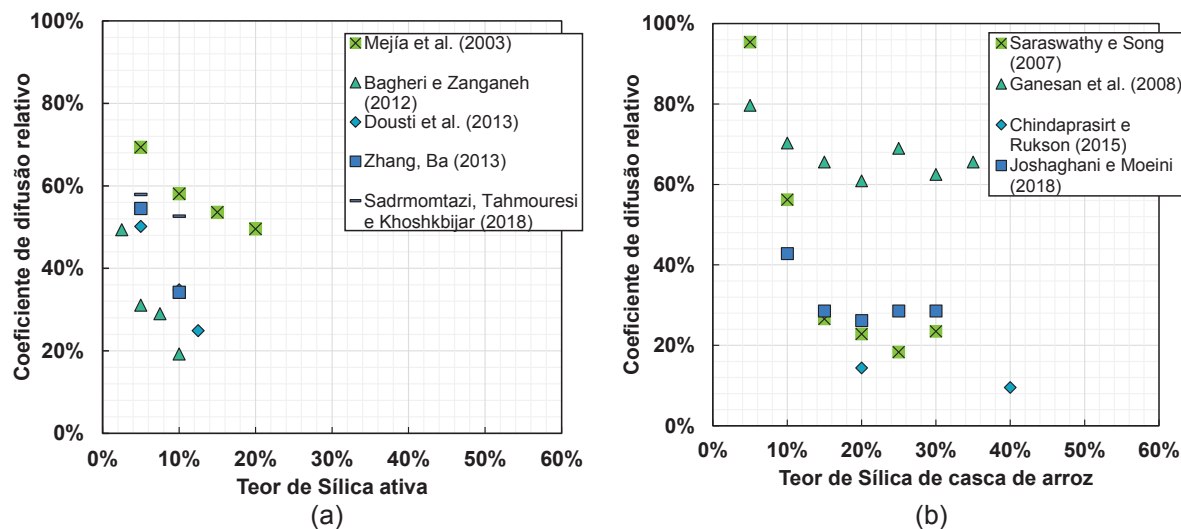


Figura 2.5 – Efeito das adições pozolânicas no coeficiente de difusão de íons cloreto, relativo a mesma composição cimentícia sem adição. (a) Sílica ativa; (b) Sílica de casca de arroz.
 Fonte: Adaptado de MEJÍA et al. (2003), SARASWATHY e SONG (2007), GANESAN et al. (2008), BAGHERI E ZANGANEH (2012), DOUSTI et al. (2013), ZHANG e BA (2013), CHINDAPRASIRT e RUKSON (2015), JOSHAGHANI e MOEINI (2018) e SADRMOMTAZI, TAHMOURESI e KHOSHKBIJAR (2018).

Arya, Buenfeld e Newman (1990) indicaram a influência das adições minerais em relação a fixação de cloretos na matriz cimentícia. Em teoria, a utilização de adições pozolânicas promove uma diminuição na quantidade de fases aluminato (C_3A) devido a diluição do cimento na composição do aglomerante, resultando em uma menor combinação de íons cloreto como sal de Friedel (CYR, 2013). Porém, algumas adições pozolânicas possuem elevado teor de alumina (Al_2O_3) em sua composição, podendo contribuir com o aumento da fixação de cloretos da matriz cimentícia. Thomas et al. (2012) e Dousti, Beaudoin e Shekarchi (2017) afirmam que a fixação de cloretos é maior em composições cimentícias que possuem a incorporação de adições pozolânica com maior teor de alumina em sua composição (45% Al_2O_3), devido a elevada formação de sais de Friedel. Dessa maneira, quanto maior for a quantidade de aluminatos disponíveis no material suplementar cimentício, maior é a fixação de íons cloreto promovida por ele.

A sílica ativa e a sílica de casca de arroz, apesar de serem consideradas adições de elevada reatividade, possuem baixo teor de aluminatos na sua composição ($< 0,5\% Al_2O_3$), logo, diversos estudos apontam uma redução na fixação de cloretos da matriz cimentícia contendo tais materiais (MANERA; VENNESLAND; BERTOLINI, 2008; PAGE; VENNESLAND, 1983; THOMAS et al., 2012). Guo et al. (2019) afirma ainda que a fixação de cloretos das pastas cimentícias está relacionada com a

quantidade de sílica ativa incorporada no aglomerante, sendo menor quanto maior o teor de adição.

De maneira geral, a utilização de adições pozolânicas nos compósitos cimentícios interferem na capacidade de fixação de cloretos através de três maneiras distintas: (a) diluição do C_3A ; (b) redução do pH, relativo ao consumo de portlandita para a formação de produtos secundários e (c) aumento na quantidade de CSH com menor relação Ca/Si. Dousti, Beaudoin e Shekarchi (2017) atribuíram a menor fixação de cloretos nas pastas cimentícias contendo sílica ativa ao tipo de CSH presente no compósito. Segundo Guo et al. (2019), a utilização de sílica ativa promove uma diminuição na quantidade de cloretos combinados fisicamente, ou adsorvidos, sendo este fenômeno atribuído ao aumento no grau de protonação do CSH, que, devido a forte interação entre os grupos silanol ($SiOH$) e os íons cálcio (Ca^{2+}) promovem uma reversão de carga na superfície do CSH, resultando em uma baixa relação Ca/Si e, conseqüentemente, em uma quantidade menor de cloretos fisicamente ligados devido ao efeito eletrostático, como mostra a Figura 2.6.

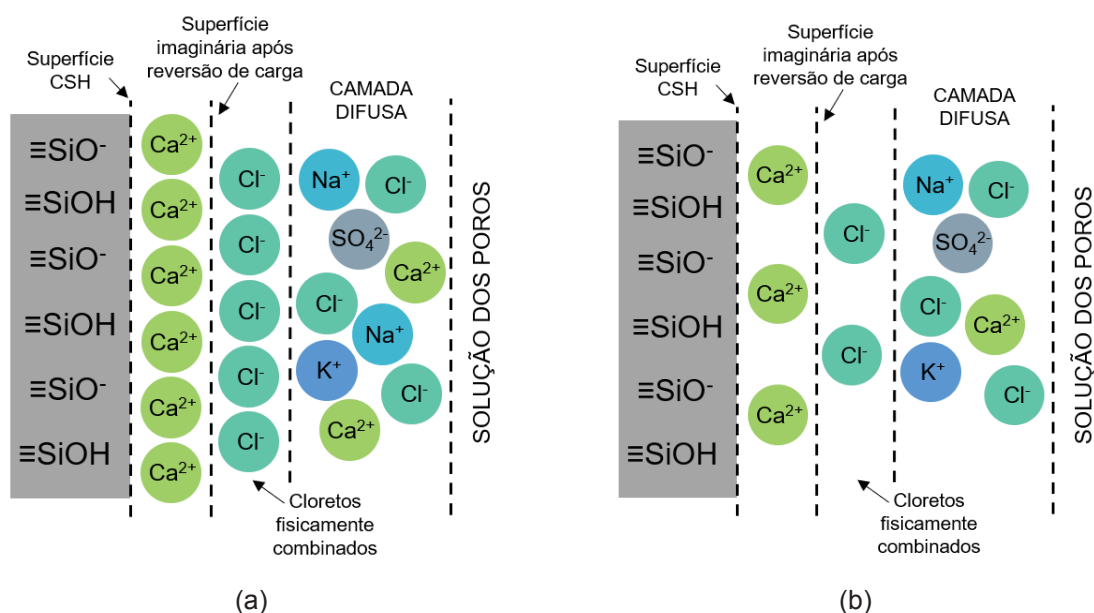


Figura 2.6 – Diagramas ilustrativos dos cloretos fisicamente combinados na superfície do CSH com diferentes graus de protonação. (a) Baixo grau de protonação; (b) Elevado grau de protonação. Fonte: Adaptado de GUO et al. (2019).

O consumo de hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas promove também uma redução no pH da solução dos poros dos concretos, resultando em uma maior instabilidade na camada de passivação do aço e uma diminuição no teor crítico de

cloretos para o desencadeamento do mecanismo de corrosão. Porém, Ibrahim et al. (2018), Jung et al. (2018) e Oliveira e Cascudo (2018), observaram que o tempo para início da corrosão do aço contaminado por cloreto é maior nos concretos contendo adições pozolânicas, visto que o efeito negativo promovido pela diminuição do pH e pela menor fixação de cloretos é contrabalanceado pela diminuição na difusividade dos íons devido ao refinamento da matriz cimentícia. Por fim, no período de propagação da corrosão, alguns autores observaram que a presença de adições pozolânicas promovem uma menor taxa de corrosão, visto que o refinamento da matriz cimentícia aumenta a resistividade do compósito cimentício (AGUIRRE-GUERRERO; MEJÍA-DE-GUTIÉRREZ; MONTÊS-CORREIA, 2016; ANDRADE; BUJÁK, 2013; JUNG et al., 2018; MEJÍA et al., 2003).

2.4 INFLUÊNCIA DO POTÁSSIO (K^+) COMO CÁTION ASSOCIADO AOS ÍONS CLORETO (Cl^-) NA CONTAMINAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTRUTURAIS

Como exposto no item 2.2.1 e evidenciado por Shi et al. (2019) o mecanismo de difusão de íons cloreto é acompanhado da difusão dos cátions a ele associados, evidenciando assim o efeito da interação eletrostática entre os íons na sua velocidade de penetração. O Quadro 2.1 apresenta os estudos que contemplam o cátion potássio (K^+) associado aos íons cloreto (Cl^-) no que diz respeito a contaminação das estruturas em concreto, considerando as publicações encontradas pela busca através dos termos *chloride AND concrete AND "cation type"* na base de dados Science Direct e no Portal de Periódicos CAPES, em conjunto.

Quadro 2.1 – Estudos desenvolvidos que contemplam o KCl como fonte de contaminação

Referência	Fonte de contaminação	Objetivo
Hansson, Frølund e Markussen (1985)	KCl, NaCl, $CaCl_2$	Investigar o efeito dos cátions associados aos íons cloreto na taxa de corrosão do aço inserido em um compósito cimentício contamiando internamente por diferentes sais
Chetterji (1994)	KCl, NaCl, $CaCl_2$	Avaliar o efeito da interação química entre os íons cloreto e os produtos de hidratação do cimento no seu mecanismo de transporte dentro da matriz cimentícia endurecida
Jiang et al. (2012)	KCl, NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$	Avaliar a influência do tipo de sal cloreto no teor crítico para início do mecanismo de corrosão na armadura de aço do concreto

Referência	Fonte de contaminação	Objetivo
Zhu et al. (2012)	KCl, NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂	Avaliar o efeito de quatro diferentes cátions associados aos íons cloreto no que tange o mecanismo de fixação de cloretos pela matriz cimentícia
Jiang et al. (2013)	KCl, NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂	Investigar a influência da contaminação externa proveniente de diferentes sais no teor crítico de cloretos em concretos confeccionados com diferentes relações água/cimento e com a incorporação de cinza volante e escória de alto forno
Song et al. (2015)	KCl, NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂	Propor um modelo matemático que englobe a influência dos diferentes cátions associados aos íons cloreto no mecanismo de difusão concreto
Tran et al. (2018)	KCl, NaCl, CaCl ₂ , MgCl ₂	Estudar o impacto do tipo de cátion, a presença de sulfatos e o pH na fixação de cloretos, através de um modelo numérico
Sharma et al. (2018)	KCl, NaCl, MgCl ₂	Investigar a deterioração das barras de aço devido a contaminação por cloretos, quando associado a diferentes cátions

Fonte: Autoria própria (2020).

A contaminação dos elementos estruturais por cloretos pode ocorrer devido a exposição externa ao contaminante ou ainda, devido a contaminação dos constituintes do compósito cimentício. Neste último caso, a presença de KCl promove um aumento no pH da solução dos poros quando comparado com a contaminação por CaCl₂, devido a ligação como KOH (HANSSON, FRØLUND E MARKUSSEN, 1985). Porém, a NBR 12655 (Tabela 2.1) estabelece o teor máximo de cloretos admissível na composição dos concretos estruturais, correspondente a uma degradação mínima ou desprezível.

No que diz respeito ao ingresso de cloretos nos compósitos cimentícios, Kondo et al. *apud* Jiang et al. (2012) e Chatterji (1994) demonstraram que o coeficiente de difusão dos íons cloreto associados ao cátion potássio (K⁺) é maior apenas do que quando associado ao cátio Na⁺. Em contrapartida, ao considerar o estado não estacionário, Song et al. (2015) observaram um maior coeficiente de difusão de íons cloreto quando associados ao cátion K⁺, evidenciando a influência do cátion associado também na fixação de cloretos pela matriz cimentícia e sendo identificado um aumento no coeficiente de difusão aproximadamente igual a 4, 28 e 42% em relação aos cátions Na⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺, respectivamente.

Alguns autores investigaram a influência dos diferentes sais na fixação de cloretos pela matriz cimentícia de concretos (SONG et al., 2015; TRAN et al., 2018;

ZHU et al., 2012). Zhu et al. (2012) verificaram que o KCl apresentou uma diminuição de aproximadamente 29,3% e 32,4% na capacidade de fixação quando comparado ao $MgCl_2$ e ao $CaCl_2$, respectivamente, sendo tal comportamento atribuído a menor solubilidade do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e ao aumento do pH na solução dos poros. Adicionalmente, Tran et al. (2018) afirmam que tal elevação contribui com a liberação dos cloretos combinados como sal de Friedel, resultando no aumento na quantidade de cloretos livres associado a menor quantidade de cloretos combinados e totais, quando comparado com os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} . Em contrapartida, o comportamento do cátion K^+ foi considerado semelhante ao Na^+ em relação a quantidade de íons cloreto na forma livre e combinada, mesmo tendo apresentado capacidade de fixação cerca de 1,0% maior, como nos trabalhos desenvolvidos por Zhu et al. (2012) e Song et al. (2015).

A menor fixação de cloretos, encontra-se relacionada a maior facilidade de penetração de íons na forma livre nos compósitos cimentícios, porém, Song et al. (2015) afirmam que este não é o único fator a ser considerado. Além da influência da fixação de cloretos, é necessário considerar o coeficiente de difusão do cátion associado. Dessa maneira, Tran et al. (2018) verificou que o cátion K^+ apresenta maior coeficiente de difusão iônico em água em relação aos demais, igual a $1,96 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, evidenciando a influência do cátion associado no processo de difusão de íons cloreto no estado não estacionário.

No que tange o desencadeamento do mecanismo de corrosão, Jiang et al. (2012) investigaram a influência de diferentes fontes de cloretos no teor crítico de cloretos para início do mecanismo de corrosão em barras de aço imersas em soluções saturadas de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e extratos cimentícios, obtidos através da dissolução de 20 gramas de cimento Portland em 2 L de água destilada. Diariamente, foram adicionadas em ambas soluções uma fonte de íons cloreto com concentração 0,01 mol/L, provenientes da dissolução do KCl, NaCl, $CaCl_2$ e $MgCl_2$ na forma analítica. Através do monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), os autores verificaram que os diferentes sais possuem influência no teor crítico de cloretos para o desencadeamento do processo de corrosão nas barras de aço. Nas soluções saturadas com hidróxido de cálcio, o teor crítico de cloretos mostrou-se maior para a contaminação através de sais com cátions monovalentes (NaCl e KCl), quando comparados com os sais contendo cátions bivalentes ($MgCl_2$ e $CaCl_2$).

De maneira complementar, Jiang et al. (2013), verificaram uma diferença no teor crítico de cloretos para desencadeamento da corrosão em barras de aço inseridas em concretos com diferentes composições cimentícias e expostos a soluções contendo 10% de KCl, NaCl, CaCl_2 ou MgCl_2 . Após a identificação do início da corrosão, através do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), as amostras foram fraturadas e o teor crítico de cloretos identificado. Segundo os autores, a contaminação por cloreto de potássio (KCl) promoveu o maior teor crítico de cloretos para início da corrosão do aço, sendo expresso em cloretos livres (Cl^-), como indica a Figura 2.3. Além disso, os autores não observaram uma diferença significativa entre as séries contaminadas por KCl e NaCl, tendo apresentado teor crítico de cloretos semelhantes, independente da forma sua forma de expressão e da composição da matriz cimentícia.

Tabela 2.3 – Influência do KCl no teor crítico de cloretos em concretos com relação água/cimento (a/c) igual a 0,35

Mistura	Teor crítico	Fonte de contaminação			
		CaCl_2	MgCl_2	NaCl	KCl
C1	Cloretos livres (%)*	0,54	0,52	0,69	0,69
	Cloretos totais (%)*	1,41	1,21	1,12	1,11
	$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$	1,27	1,35	1,03	1,07
F1	Cloretos livres (%)*	0,52	0,49	0,68	0,68
	Cloretos totais (%)*	1,46	1,27	1,20	1,20
	$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$	1,56	1,66	1,14	1,15
S1	Cloretos livres (%)*	0,48	0,44	0,67	0,67
	Cloretos totais (%)*	1,49	1,29	1,22	1,22
	$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$	1,74	1,71	1,29	1,27

F1 – substituição de 30% da massa total de cimento por cinza volante

S1 – substituição de 45% da massa total de cimento por escória de alto forno

Fonte: Jiang et al. (2013).

Sob o ponto de vista eletroquímico, a exposição de corpos de provas de concreto armado, ao longo do tempo, a uma solução contendo KCl resulta na diminuição gradual do potencial de corrosão (E_{corr}) e no aumento da densidade da corrente de corrosão (i_{corr}), indicando o desenvolvimento do mecanismo de corrosão das armaduras de aço (JIANG et al., 2013).

Sharma et al. (2018) investigaram a influência dos cátions associados aos íons cloreto durante a corrosão de barras de aço inseridas em corpos de prova prismáticos

de concreto, submersos em soluções contaminantes dos diferentes sais, através de parâmetros obtidos por meio do método de pulso galvonostático. Os autores indicaram que a distribuição dos cátions e ânions na superfície da barra de aço são influenciadas pelo tamanho iônico das espécies transportadas para dentro do concreto. Dessa maneira, o maior raio iônico do íon potássio (K^+), como mostra a Figura 2.4, impede significativamente o contato direto dos íons cloreto (Cl^-) com a barra de aço, resultando em uma resistência a polarização (R_p) maior do que quando associado ao íon sódio (Na^+).

3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.1 CIMENTO

O cimento utilizado na composição dos concretos e pastas foi o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V – ARI), com massa específica igual a 3,09 g/cm³ (NBR 16605, 2017). As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram as propriedades físicas e químicas, fornecidas pelo fabricante, para cada lote de cimento utilizado na presente pesquisa.

Tabela 3.1 - Caracterização do cimento Portland CPV-ARI.

Amostra	Finura			Tempo de pega		Resistência à compressão (MPa)			
	Blaine (m ² /g)	#325 (%)	#200 (%)	Início (min)	Fim (min)	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
CPV-ARI	4,464	0,37	0,07	196	243	24,9	40,8	45,7	54,3

Fonte: Itambé cimentos (2019).

Tabela 3.2 – Composição química do cimento Portland CPV-ARI.

Composição Química (%)									
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO livre	Resíduo Insolúvel	Perda ao fogo	Equiv. alcalino
61,61	18,39	4,31	3,77	3,03	2,86	0,91	0,86	3,71	0,65

Fonte: Itambé cimentos (2019).

A escolha do aglomerante deve-se ao fato de ser o cimento do mercado brasileiro com menor teor de adições, sendo constituído basicamente por clínquer, gipsita e fíler calcário. Nessa perspectiva, não há influência de qualquer adição mineral no sistema de referência a ser avaliado, permitindo uma melhor análise da influência da substituição do cimento pelas adições pozolânicas utilizadas.

A Figura 3.1 apresenta a distribuição granulométrica a laser do cimento. É possível observar que 100% das partículas de cimento possuem dimensão inferior a 45 µm, não havendo resíduo na peneira de malha 75 µm.

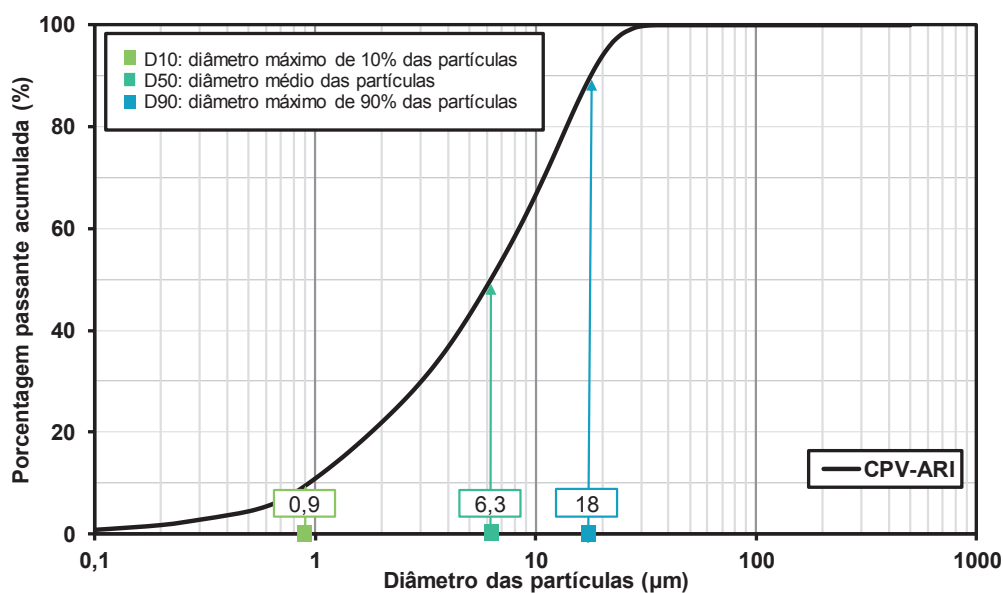


Figura 3.1 – Distribuição granulométrica a laser do cimento.
Fonte: Autoria própria (2020).

3.2 ADIÇÕES MINERAIS POZOLÂNICAS

As adições minerais pozolânicas foram: sílica ativa (SA) e sílica de casca de arroz (SCA). A sílica ativa possui massa específica de $1,95 \text{ g/cm}^3$ e a sílica de casca de arroz massa específica de $2,12 \text{ g/cm}^3$ (NBR 16605, 2017). A composição química das adições pozolânicas foi obtida através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, realizada em aparelho Shimadzu EDX-720, e encontra-se apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição química das adições minerais pozolânicas.

Amostra	Composição química (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Outros	Perda ao fogo
SA	92,35	2,21	1,52	0,94	0,19	0,05	0,04	2,70
SCA	88,47	2,72	1,55	1,46	0,43	0,05	0,49	4,84

Fonte: Autoria própria (2020).

Adicionalmente, as adições foram caracterizadas, no estado anidro, por difratometria de raios X, como mostram as Figuras 3.2 e 3.3. Os difratogramas foram obtidos em pastilhas de amostras prensadas manualmente. O ensaio foi realizado no laboratório Multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios X da UFPR, em

aparelho da marca Shimatzu Co. modelo XRD-7000 adquirido através dos projetos FINEP CT-INFRA 793/2004 e 3080/2011. As medidas foram realizadas com o equipamento operando a 40 kV, 20 mA, entre 5° e $75^\circ 2\theta$, passo angular de $0,02^\circ 2\theta$ e velocidade de varredura igual a $1,0^\circ/\text{min}$.

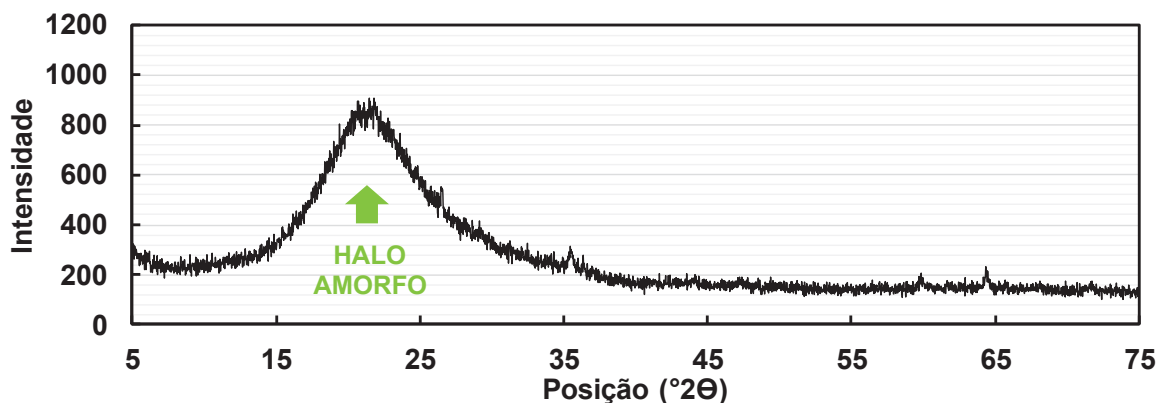


Figura 3.2 – Difratograma da sílica ativa.
Fonte: Autoria própria (2020).

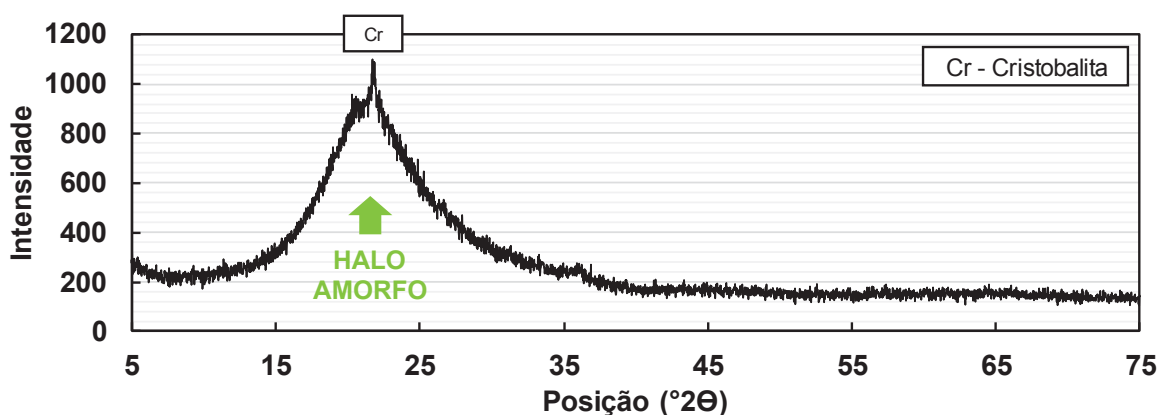


Figura 3.3 – Difratograma da sílica de casca de arroz.
Fonte: Autoria própria (2020).

Pela análise dos difratogramas é possível observar a presença de halo amorfo em ambos os materiais, sendo esta uma característica típica de materiais com comportamento vítreo. A sílica ativa não apresentou nenhum pico de difração, evidenciando a ausência de cristalinidade do material e sua reatividade pozolânica. Em contrapartida, a sílica de casca de arroz apresentou picos de difração referentes a cristalinidade da cristobalita (SiO_2).

A atividade pozolânica das adições foi verificada pelo ensaio Chapelle modificado, conforme o procedimento indicado pela NBR 15895 (2010), sendo a sua pozolanicidade determinada a partir da reação com o óxido de cálcio em condições

controladas. A partir da determinação do consumo de óxido de cálcio (CaO) por titulação em solução de HCl (0,1 N) e fenolftaleína (1 g/L), é possível estimar a quantidade de portlandita consumida de forma estequiométrica, sendo necessário multiplicar o valor obtido pelo valor referente à relação molecular entre Ca(OH)_2 (74,093g/mol) e CaO (56,0774 g/mol), igual a 1,3213.

O resultado foi de 1542 mg de Ca(OH)_2 /g de sílica ativa e 1336 mg de Ca(OH)_2 /g de sílica de casca de arroz. Ambas as adições se mostraram superiores ao valor limite de 436 mg de Ca(OH)_2 /g de pozolana, estipulado por Raverdy et al. (1980) como característica de um material pozolânico. Adicionalmente, por fixarem a cal em teores acima de 1100 mg de Ca(OH)_2 /g as adições podem ser classificadas como pozolanas de elevada reatividade (HOPPE FILHO et al., 2017a; MEDEIROS; RAISDORFER; HOPPE FILHO, 2017; SOUZA, 2016).

A distribuição granulométrica foi realizada em granulômetro a laser sem a adição de agente dispersante e com dispersão prévia por ultrassom durante 60 segundos, sendo o ensaio de granulometria a laser da sílica ativa realizado pelo Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG. A Figura 3.4 apresenta a distribuição granulométrica e a distribuição granulométrica percentual das adições minerais pozolânicas.

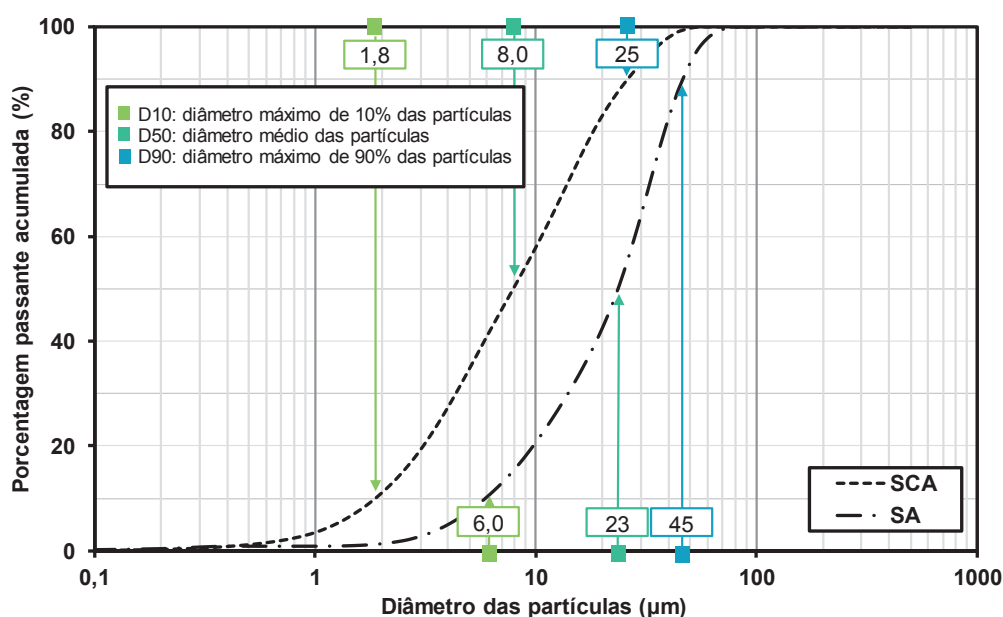


Figura 3.4 – Distribuição granulométrica a laser das adições minerais pozolânicas.
Fonte: Autoria própria (2020).

As partículas de sílica ativa apresentaram diâmetro médio igual a 23 μm , sendo superior ao diâmetro médio das partículas de sílica de casca de arroz (8,0 μm) e das partículas do cimento (6,3 μm). Porém, sabe-se que as partículas de sílica ativa possuem formação esférica rica em SiO_2 (> 90%) e com diâmetro das partículas predominantemente menor que 1 μm (KHAN, 2018). O valor acima do esperado pode ser explicado pela presença majoritária de aglomerações na composição granulométrica do material utilizado no presente estudo. Assim como a sílica ativa, a sílica de casca de arroz também apresentou distribuição granulométrica com diâmetro médio de partículas superior ao cimento. Porém, a distribuição granulométrica apresentada condiz com o considerado por Singh (2018) como característica do material, sendo majoritariamente menor que 45 μm e com diâmetro médio das partículas entre 6 e 10 μm .

Por fim, a área específica das adições minerais foi determinada por meio do método BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller) por adsorção de nitrogênio, que consiste na determinação do volume de gás fixado na superfície do material. A sílica ativa e a sílica de casca de arroz apresentaram, respectivamente, 20,238 m^2/g e 14,692 m^2/g .

A caracterização química e física da sílica ativa mostra que a ela possui os requisitos mínimos preconizados pela NBR 13956 (2012) para a utilização em concreto, argamassa e pasta. O material apresenta teor de SiO_2 superior a 85%, perda ao fogo inferior a 6,0% e área específica (BET) dentro do intervalo definido (15 a 30 m^2/g). De maneira semelhante, a sílica de casca de arroz se enquadra nos requisitos mínimos estabelecidos pela NBR 12653 (2015) para materiais pozolânicos.

3.3 AGREGADO MIÚDO

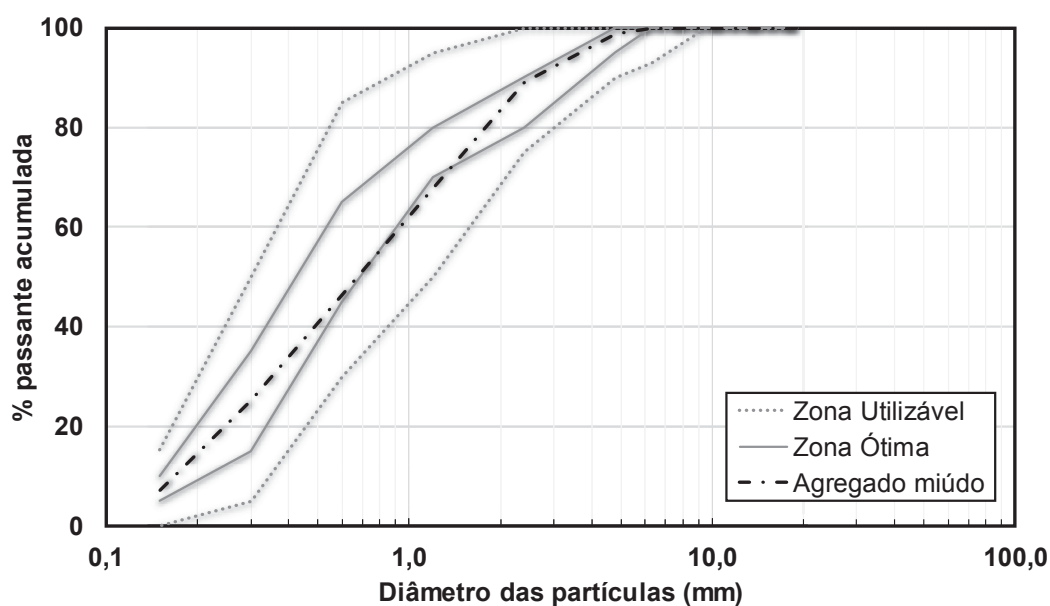
O agregado miúdo utilizado foi uma areia natural de quartzo. A secagem foi realizada em estufa a $105\pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 24 horas e, após resfriada, estocada em bombonas plásticas com tampa para posterior utilização. A Tabela 3.4 apresenta as características físicas do agregado miúdo.

Tabela 3.4 – Características físicas do agregado miúdo.

Característica	Resultado	Norma
Diâmetro máximo	4,8 mm	NBR NM 248 (2003)
Módulo de finura	2,66	NBR NM 248 (2003)
Massa específica	2,38 g/cm ³	NBR NM 52 (2009)
Absorção de água	0,478%	NBR NM 30 (2001)
Materiais pulverulentos	2,38%	NBR NM 36 (2003b)

Fonte: Autoria própria (2020).

Os dados obtidos no ensaio de distribuição granulométrica do agregado miúdo encontram-se no Apêndice A, sendo o agregado classificado como areia média, pertencente a Zona 3. Além disso, a Figura 3.5 indica que o agregado miúdo se encontra predominantemente na zona ótima de utilização (NBR NM 248, 2003).

**Figura 3.5** – Distribuição granulométrica do agregado miúdo.

Fonte: Autoria própria (2020).

3.4 AGREGADO GRAÚDO

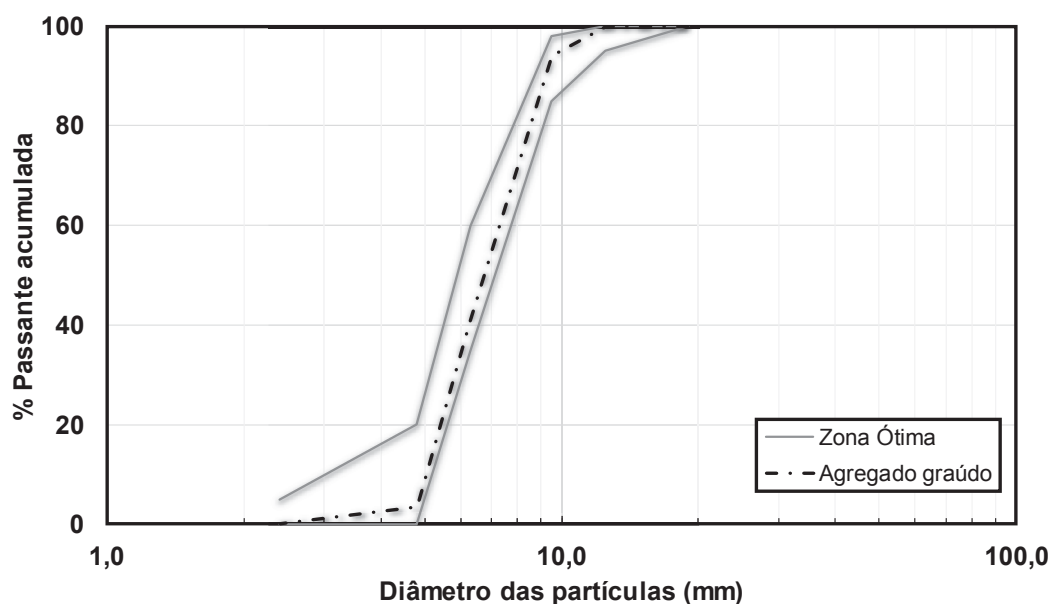
O agregado graúdo utilizado na produção dos concretos foi uma brita basáltica com diâmetro máximo de 12,5 mm. De maneira semelhante ao agregado miúdo, o agregado graúdo foi seco em estufa a $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 horas e, após resfriado, estocado em bombonas plásticas com tampa para posterior utilização. A Tabela 3.5 apresenta as características físicas do agregado graúdo.

Tabela 3.5 – Características físicas do agregado graúdo.

Característica	Resultado	Norma
Massa específica	2,74 g/cm ³	NBR NM 52 (2009)
Absorção de água	0,623%	NBR NM 30 (2001)
Materiais pulverulentos	0,53%	NBR NM 36 (2003b)

Fonte: Autoria própria (2020).

A distribuição granulométrica do agregado graúdo classifica-o como brita 0 (Apêndice A). Adicionalmente, indica que o agregado se encontra predominantemente na zona ótima de utilização (Figura 3.6).

**Figura 3.6** – Distribuição granulométrica do agregado graúdo.

Fonte: Autoria própria (2020).

3.5 ADITIVO DISPERSANTE

Como aditivo dispersante foi utilizado o MC-PowerFlow 3100, um superplastificante sintético a base de éter carboxílico modificado (policarboxilato). Segundo o fabricante o produto possui densidade igual a 1,07 g/cm³ e sua dosagem recomendada é de 0,2 a 5,0% em relação à massa de cimento, devendo ser adicionado ao concreto no decorrer do processo de mistura, após a homogeneização prévia de todos os materiais, ou ao final para ajuste da trabalhabilidade.

4 INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DA SÍLICA ATIVA NAS PROPRIEDADES DA MATRIZ CIMENTÍCIA

4.1 INTRODUÇÃO

A sílica ativa é um material amorfo com elevada área superficial (15.000-30.000 m²/kg), que apresenta no seu estado natural baixa massa específica (130-430 kg/m³) e partículas com diâmetro menor que 1 µm, garantindo sua elevada reatividade quando comparada com outras adições. Porém, há uma elevada energia superficial entre as partículas individuais, promovendo a formação espontânea de aglomerados irregulares com tamanhos variando desde 10 µm a várias centenas de microns (LEI et al., 2016; RODRÍGUEZ et al., 2012a). Segundo Khan (2018) o tamanho da partícula e a área superficial são os principais responsáveis pela elevada reatividade da sílica ativa, sendo indicado em alguns estudos uma redução significativa da sua eficácia na incorporação a argamassas e concretos devido a presença de aglomerados (DIAMOND; SAHU, 2006; ZHANG; ZHANG; YAN, 2016).

Os aglomerados remanescentes de sílica ativa nas pastas cimentícias foram identificados em vários estudos, sugerindo que o potencial de refinamento dos poros, densificação da matriz cimentícia e reatividade pozolânica do material não são completamente aproveitados (BONEY; DIAMOND, 1992; MITHCELL; HINCZAK; DAY, 1998; YAJUN; CAHYADI, 2003; ZHANG; ZHANG; YAN, 2016). O estudo realizado por Yajun e Cahyadi (2003) mostra que, em pastas cimentícias com relação água/aglomerante (a/agl) igual a 0,40, todos os teores de incorporação de sílica ativa considerados (5, 10, 15 e 20%) não promoveram um aumento significativo na resistência à compressão após 28 dias de cura e no refinamento da estrutura porosa, sendo tal fato atribuído a presença de partículas de sílica ativa na forma aglomerada.

De forma semelhante, alguns autores revelaram a presença de aglomerados residuais de sílica ativa em concretos e argamassas (DIAMOND; SAHU; THAULOW, 2004; DIAMOND; SAHU, 2006). Os autores analisaram diversos concretos em campo, com incorporação de sílica ativa, e verificaram a presença de aglomerados remanescentes, que tendem a ser protegidos pelos grãos de areia que os cercam, amortecendo o impacto do esmagamento durante a mistura. Alguns estudos sugerem ainda que a permanência de aglomerados de sílica ativa na matriz cimentícia

impactam negativamente na durabilidade das estruturas em concreto, pois, podem se comportar como agregados reativos ao invés de pozolanas, auxiliando no desenvolvimento de reações expansivas denominadas álcali-sílica (BAR-NES et al., 2011; JUENGER; OSTERTAG, 2004; LAGERBLAD; UTKIN, 1995; MAAS; IDEKER; JUENGER, 2007).

Como indicado no item 3.2, a sílica ativa utilizada no presente estudo apresenta partículas majoritariamente aglomeradas, sendo estas dificilmente dispersas durante a mistura das pastas cimentícias, argamassas e concretos. Neste contexto, levanta-se a hipótese de que a formação de tais aglomerados pode promover uma redução no desempenho da sílica ativa em compósitos de cimento Portland. Logo, o presente capítulo tem como objetivo verificar a influência da distribuição granulométrica da sílica ativa nas propriedades da matriz cimentícia utilizando o moinho de bolas como um método físico de dispersão. O estudo experimental consistiu na incorporação de 15% de sílica ativa em pastas cimentícias sem aditivos, considerando composições granulométricas distintas. Ao longo do tempo, as alterações nas propriedades mecânicas e físicas foram avaliadas, bem como a reatividade da adição pozolânica com os compostos hidratados do cimento e as alterações microestruturais.

Cabe ressaltar que a presente investigação não foi conduzida na sílica de casca de arroz, visto que a adição apresentou uma distribuição granulométrica consistente com o apresentado pela literatura como sendo característica do material. Além disso, Singh (2018) afirma que, ao contrário da sílica ativa, o grau de reatividade pozolânica da sílica de casca de arroz deriva da elevada área superficial interna de suas partículas microporosas, não estando este parâmetro relacionado a sua área superficial externa.

4.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental proposto apresenta a metodologia aplicada para investigar a influência da granulometria da sílica ativa nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz cimentícia, sendo realizado o acompanhamento da cinética das reações de hidratação e da formação de produtos secundários através das reações pozolânicas.

A partir do objetivo proposto, a elaboração do programa experimental abrange a determinação de parâmetros fixos, definidos com o intuito de padronizar os resultados. Os parâmetros fixos são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros fixados no capítulo 4.

Quantidade	Parâmetro Fixo	Caracterização
1	Tipo de material	Pasta cimentícia
1	Tipo de cimento	CPV-ARI
1	Adição pozolânica	Sílica ativa
1	Teor de substituição	Substituição parcial de 15% em relação ao peso total de cimento
1	Relação água/aglomerante (a/agl)	0,45

Fonte: Autoria própria (2020).

Como o trabalho possui uma vertente de análise química, optou-se pela confecção de pastas cimentícias utilizando CPV-ARI, com o intuito de evitar as interferências devido à presença de adições minerais no cimento. O teor de substituição foi definido tendo como referência o teor ótimo de substituição definido por alguns autores em relação a resistência à compressão em concretos de alta resistência (SHANNAG, 2000; WANG, 2013).

A fixação da relação a/agl tem como objetivo padronizar a quantidade de água disponível para as reações de hidratação e pozolânicas, além da resistência mecânica dos materiais estudados. Adicionalmente, a relação a/agl igual a 0,45 é proveniente do traço utilizado no estudo em concreto apresentado no capítulo 5.

As variáveis independentes do presente estudo são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Variáveis independentes do capítulo 4.

Quantidade	Variável	Caracterização
5	Tempo de moagem da sílica ativa	0, 5, 10, 20 e 60 minutos
3	Idades das pastas	7, 28, 56 dias

Fonte: Autoria própria (2020).

A influência da granulometria da sílica ativa nas propriedades físicas e químicas das pastas cimentícias endurecidas foi analisada considerando 5 diferentes tempos de permanência do material no moinho de bolas. O estudo realizado visou identificar

as principais mudanças na granulometria da adição pozolânica e nas pastas cimentícias, considerando sua reatividade pozolânica e o efeito fíler promovido pelo seu emprego.

Com o intuito de acompanhar a cinética das reações de hidratação do cimento e das reações pozolânicas foram realizados ensaios até 56 dias de idade, sendo escolhidas idades intermediárias para o acompanhamento das mudanças ao longo do tempo.

As variáveis dependentes são aquelas influenciadas pelas variáveis independentes, sendo também conhecidas como variáveis de resposta. As variáveis dependentes do presente estudo são listadas a seguir:

- Resistência à tração na flexão;
- Resistência à compressão;
- Velocidade de pulso ultrassônico;
- Porosidade aparente através do índice de vazios;
- Cinética das reações (por titulação química e difração de raios X).

4.2.1 Materiais

O cimento utilizado na composição das pastas foi o CP V – ARI com caracterização química e física descrita no item 3.1. Analogamente, as características físicas e químicas da sílica ativa são descritas no item 3.2.

Considerando a elevada superfície específica e a baixa densidade aparente da sílica ativa, há uma grande dificuldade no transporte, armazenamento e utilização do material, sendo ele encontrado, majoritariamente, na forma aglomerada, como apresentado no item 3.2 (ACI COMMITTEE 234, 2012). Dessa maneira, o presente estudo contempla a utilização da sílica ativa em duas maneiras distintas: natural, ou seja, aquela obtida após a estocagem do material (SA-NAT) e moída em moinho de bolas da marca Quimis, modelo Q298. Para tal, a sílica ativa foi inserida em um jarro cerâmico e moída por 5 minutos (SA-5), 10 minutos (SA-10), 20 minutos (SA-20) e 60 minutos (SA-60), considerando a quantidade indicada no manual de instruções do equipamento. A Figura 4.1 apresenta a composição granulométrica da sílica ativa em cada situação descrita, obtida por meio da granulometria a laser realizada no

Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG. A distribuição granulométrica foi realizada em meio aquoso, sem a adição de agente dispersante químico e com dispersão prévia por ultrassom durante 60 segundos.

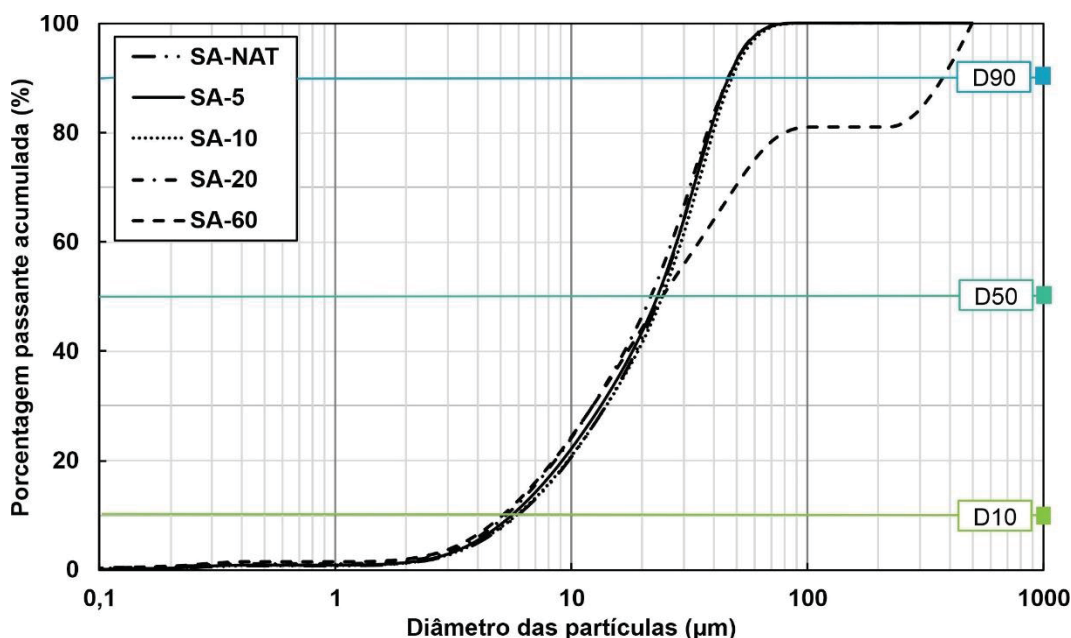


Figura 4.1 – Distribuição granulométrica da sílica ativa nos diferentes tempos de moagem.
Fonte: Autoria própria (2020).

De maneira adicional, a Figura 4.2 apresenta os diâmetros máximos referentes aos percentuais de 10, 50 e 90% (D10, D50 e D90) das partículas de sílica ativa nas diferentes composições granulométricas.

A análise gráfica da distribuição granulométrica permite inferir que, mesmo após 60 minutos de moagem em moinho de bolas, a sílica ativa permanece aglomerada, visto que a parcela referente a partículas com diâmetro próximo a 0,1 µm é mínima em todas as séries. É possível observar uma proximidade na distribuição granulométrica da sílica ativa no estado natural e moída durante 5 e 10 minutos, pois apresentam dados granulométricos referentes aos percentuais de 10 e 50% semelhantes e diâmetro médio das partículas, considerando a distribuição de frequências da amostra apresentada no Apêndice B, igual a 24,99 µm, 24,79 µm e 25,77 µm, respectivamente. A partir de 10 minutos fica evidenciada a presença de uma maior quantidade de partículas menores, sendo o tempo de 20 minutos o que apresentou dados granulométricos percentuais menores e o menor diâmetro médio representativo de toda a população de partículas, igual a 23,99 µm. Porém, diferente dos demais tempos de moagem, a curva granulométrica da SA-60 apresentou

distribuição de frequências na forma trimodal, evidenciando a existência de três populações distintas e representativas: uma com diâmetro médio aproximado igual a 18 μm , a segunda com 50 μm e a última com 500 μm , resultando em um diâmetro médio igual a 91,67 μm .

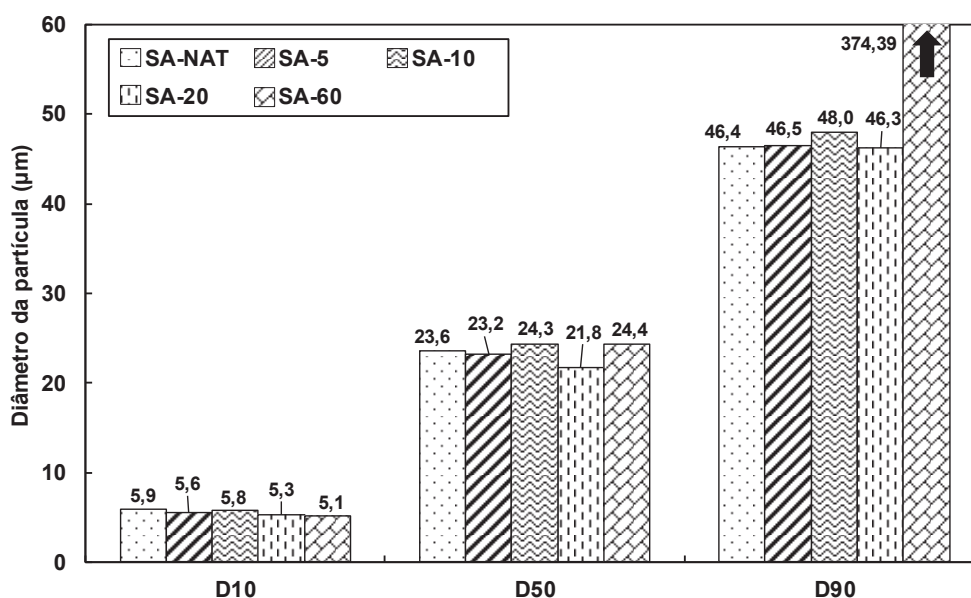


Figura 4.2 – Dados granulométricos percentuais das diferentes composições granulométricas da sílica ativa.

Fonte: Autoria própria (2020).

Adicionalmente, com o intuito de comparar a finura da sílica ativa nos diferentes tempos de moagem, foi realizada a determinação da área superficial específica pelo método Blaine. Tal técnica consiste na medição do tempo necessário para a passagem de ar por uma camada de material compactada, seguindo o prescrito pela NBR NM 16372 (2015). A Tabela 4.3 apresenta o valor médio da área superficial específica da sílica ativa, obtida através da realização do ensaio em duas amostras distintas, com massa igual a 2,0492 gramas cada. Cabe ainda ressaltar que as leituras foram realizadas em triplicata para cada amostra.

Tabela 4.3 – Área superficial específica da sílica ativa pelo método Blaine.

Tempo no moinho (s)	0	5	10	20	60
Blaine (m^2/g)	1,596	2,181	2,532	4,539	7,074

Fonte: Autoria própria (2020).

Nota-se que os tempos de moagem da sílica ativa promoveram um aumento da área superficial específica pelo método Blaine, pois houve um acréscimo nos resultados conforme maior o tempo de permanência no moinho de bolas, sendo possível observar uma tendência de regressão linear com índice de correlação (R^2) igual a 0,951.

Corroborando o observado na análise da distribuição granulométrica, é possível observar uma proximidade na área superficial pelo método Blaine entre a série SA-NAT e a sílica ativa moída nos tempos de 5 e 10 minutos. De maneira semelhante, a partir de 10 minutos é possível observar um maior aumento na finura da sílica ativa, sendo a sílica moída por 60 minutos a que apresentou maior área superficial específica pelo método Blaine.

Apesar da moagem por 60 minutos apresentar maior finura pelo ensaio Blaine, a SA-60 apresentou o maior diâmetro médio de partículas, devido a descontinuidade observada. A discordância entre os dois métodos de caracterização utilizados deve-se ao fato de que a determinação da área superficial não é sensível ao estado de aglomeração da sílica ativa, como mostra a Figura 4.3, levando a um resultado divergente ao observado através da granulometria a laser (MONZO; PAYA; BORRACHERO, 2011).

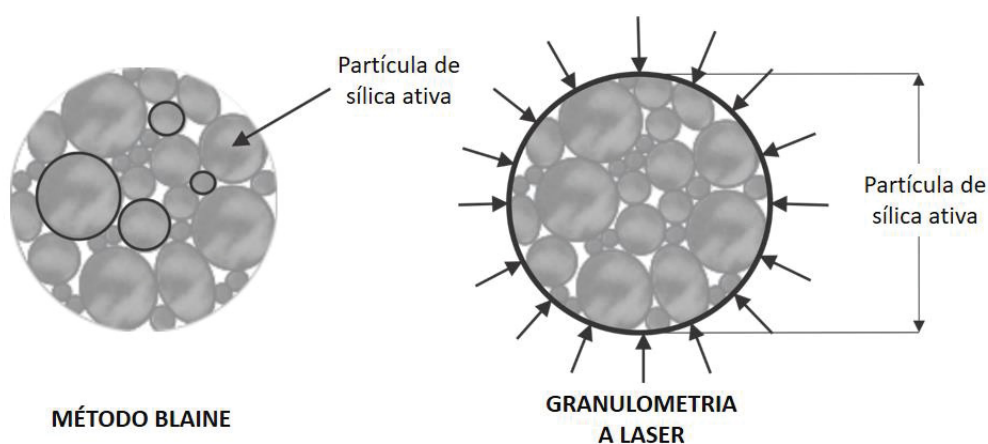


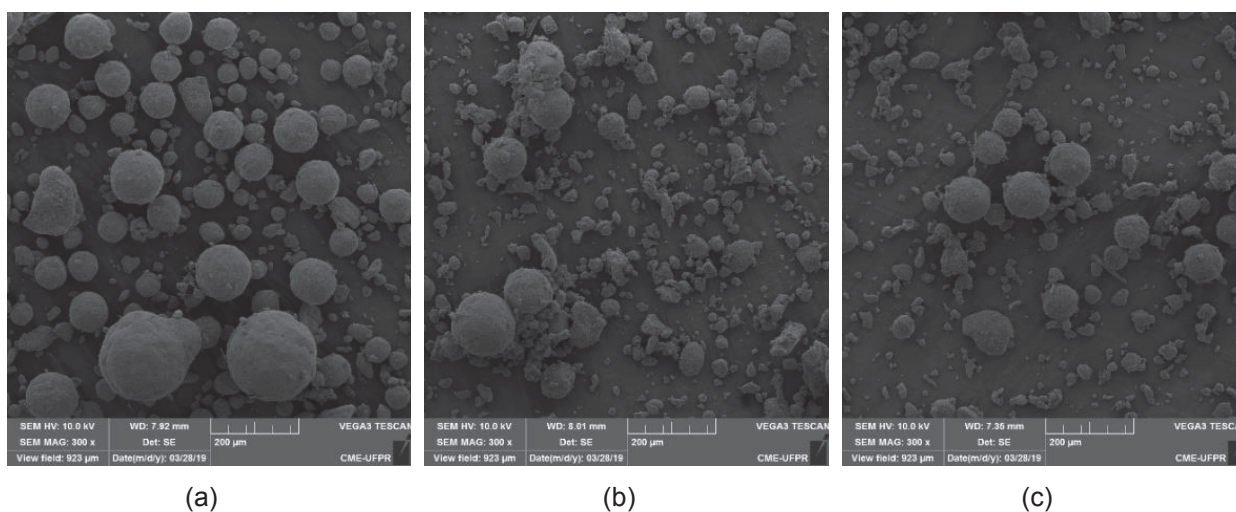
Figura 4.3 – Análise comparativa da área superficial dos grãos de sílica ativa.
Fonte: Adaptado de MONZO, PAYA e BORRACHERO (2011).

Arvaniti et al. (2015) afirmam ainda que, apesar das dificuldades em se formar uma camada uniformemente compactada com a sílica ativa, o método de determinação da área específica através da permeabilidade ao ar (Blaine) pode ser utilizado satisfatoriamente como um método comparativo e não absoluto. De acordo

com Juenger e Siddique (2015) a técnica de adsorção por nitrogênio utilizando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) é tipicamente utilizado para a determinação da área superficial dos materiais cimentícios suplementares, sendo mais confiável do que os testes de permeabilidade ao ar padronizados para o cimento Portland.

Por fim, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) na sílica ativa, considerando os diferentes tempos de moagem (Figura 4.4). Para tal, o material em pó foi fixado no porta amostra metálico com o auxílio de fita dupla face de carbono e metalizado com ouro. As imagens foram obtidas com um microscópio FEG SEM Tescan, Mira 3. Apesar da discrepância de resultados entre a granulometria a laser e o método Blaine, com o auxílio das imagens, é possível constatar a permanência do fenômeno de aglomeração da sílica ativa, mesmo aplicando diferentes tempos de moagem sobre o material.

A utilização o moinho de bolas na sílica ativa promoveu uma desaglomeração das partículas, visto que a sílica ativa natural, ou seja, sem o processo de moagem, apresentou aglomerados com aproximadamente 200 μm de diâmetro (Figura 4.4a). Através das imagens é possível observar uma diminuição na quantidade e no tamanho dos aglomerados de partículas a medida que o tempo de moagem aumenta, indicando um acréscimo na finura. Porém, a diminuição no diâmetro das partículas promove uma descaracterização na sua forma, sendo observada uma completa descaracterização na morfologia esférica das partículas após 60 minutos de moagem, como mostra a Figura 4.4e.



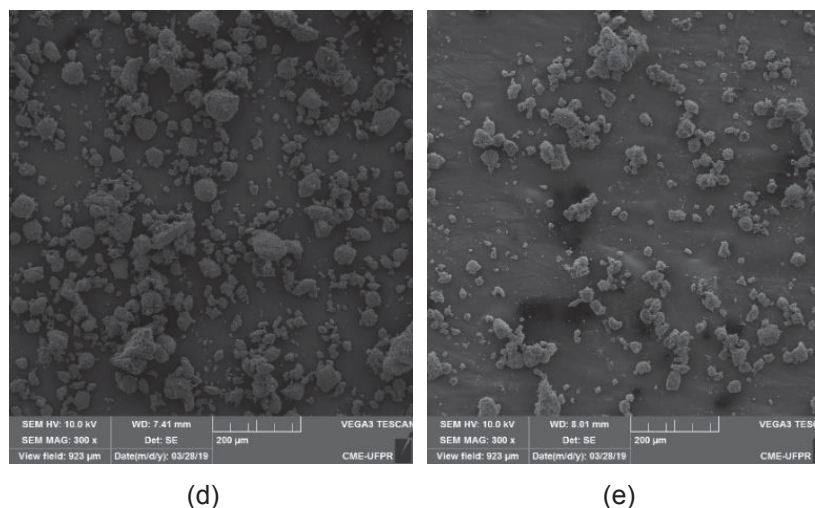


Figura 4.4 – Imagens de MEV da sílica ativa. (a) SA-NAT; (b) SA-5; (c) SA-10; (d) SA-20 e (e) SA-60. Fonte: Autoria própria (2020).

Tendo em vista a finura e a distribuição granulométrica das sílicas optou-se pela continuidade do estudo em pasta utilizando as sílicas SA-NAT, SA-5, SA-20 e SA-60. A sílica ativa moída por 5 minutos foi escolhida em relação a sílica ativa moída por 10 minutos, devido à proximidade das características físicas observadas e, levando em consideração a menor energia aplicada durante o processo de moagem.

4.2.2 Mistura e moldagem dos corpos de prova

Com o intuito de avaliar as características físicas, químicas, o consumo e a formação de compostos hidratados, foram confeccionadas pastas cimentícias com relação água/aglomerante (a/agl) igual a 0,45. As diferentes granulometrias da sílica ativa foram utilizadas em um teor de substituição parcial de 15% em relação ao peso total de cimento. A escolha por realizar esta parte do estudo em pasta deve-se a interferência promovida pela presença dos agregados para avaliar a cinética das reações através da técnica de difração de raios X (DRX). Os picos referentes a estrutura cristalina do quartzo apresentam elevada intensidade, dificultando a identificação dos demais produtos formados que apresentam picos característicos com menor intensidade. Dessa maneira, o estudo em pasta não contempla tais interferências, facilitando as análises realizadas.

As pastas cimentícias foram moldadas em argamassadeira, seguindo o procedimento de mistura indicado pela NBR NM 43 (2003), que consiste em: (a) adição de água na cuba do misturador e posterior lançamento dos materiais

sólidos; (b) homogeneização dos materiais realizada em velocidade lenta por 30 segundos; (c) limpeza das bordas durante 30 segundos e (d) mistura em velocidade rápida durante 1 minuto.

Por fim, as pastas foram lançadas em moldes prismáticos com dimensões (4x4x16) cm e recipientes cilíndricos de acrílico com capacidade de 25 mL. Com o intuito de retirar o ar aprisionado foi realizado o adensamento com 20 golpes na mesa de índice de consistência. Ao término do preenchimento dos moldes, as superfícies foram rasadas e protegidas com plástico filme. Após 24 horas, os corpos de prova foram desmoldados e acondicionados em recipientes com água saturada com hidróxido de cálcio, sendo realizada a cura submersa até as idades de ensaio.

4.2.3 Métodos de ensaio do estudo em pasta

Os ensaios realizados nos sistemas em pasta cimentícia, contendo ou não sílica ativa, para avaliar a influência da granulometria da adição mineral na resistência mecânica, a atividade pozolânica e as alterações microestruturais são apresentados na Figura 4.5, em conjunto com as respectivas idades de análise.

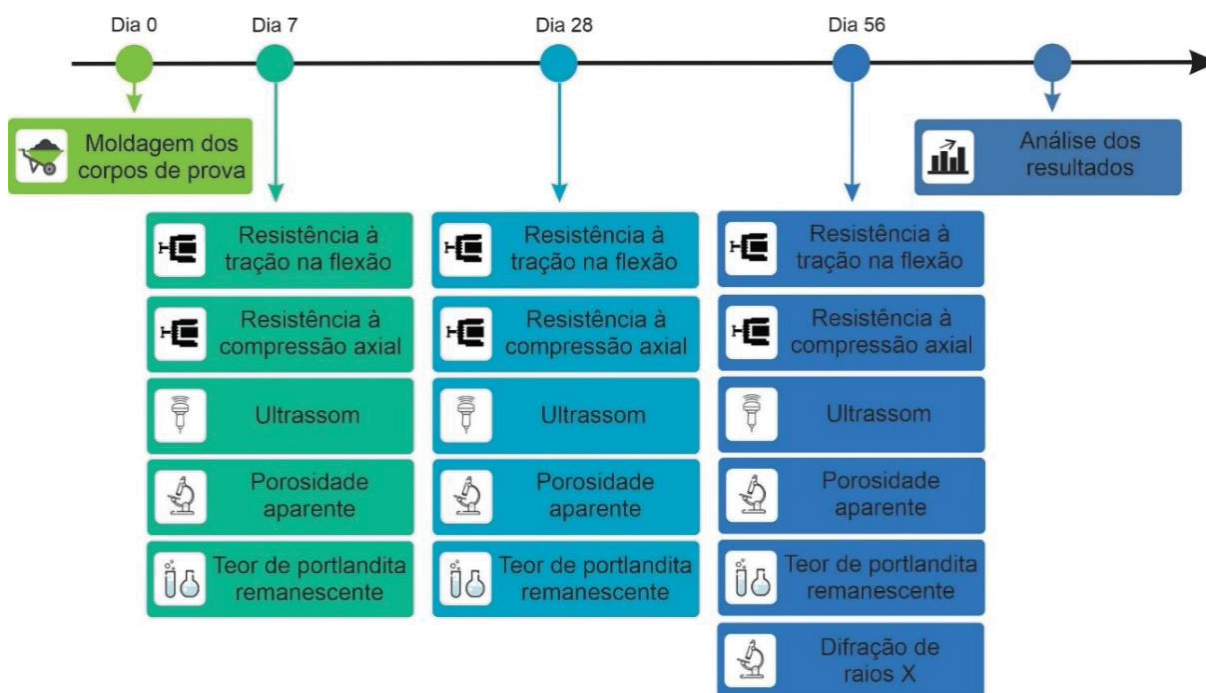


Figura 4.5 – Ensaios realizados nas pastas cimentícias
Fonte: Autoria própria (2020).

a) Estado fresco

Anterior a moldagem dos corpos de prova prismáticos, foram realizados ensaios, em triplicata, com o intuito de caracterizar as diferentes composições das pastas cimentícias no estado fresco, através dos métodos descritos a seguir.

Densidade de empacotamento experimental

A densidade de empacotamento de um conjunto granular é definida como o volume de sólidos presentes em uma unidade de volume total, visando uma composição do esqueleto granular da matriz cimentícia que permita a otimização dos compósitos cimentícios em relação a resistência mecânica e a durabilidade (HERMANN et al., 2016; LI; KWAN, 2014). Li e Kwan (2014) afirmam ainda que a presença de aglomerações, a compactação e a forma e a granulometria dos grãos dos materiais finos influenciam diretamente no empacotamento de um conjunto granular.

Dessa maneira, a densidade de empacotamento experimental e a relação de vazios das pastas cimentícias foram determinadas. O procedimento consistiu no enchimento de um recipiente com volume conhecido (400 cm³) em 3 camadas, sendo cada camada adensada com 20 golpes em mesa utilizada para índice de consistência de argamassas. Posteriormente, foi identificada a massa de pasta cimentícia no recipiente e, a partir dos dados obtidos, utilizadas as Equações (14) a (16) para a determinação dos parâmetros (KWAN; WONG, 2008).

$$V_c = \frac{M}{\rho_w u_w + \rho_\alpha u_\alpha + \rho_\beta u_\beta} \quad (14)$$

$$\phi_{\text{exp}} = \frac{V_c}{V_m} \quad (15)$$

$$u = \frac{V_m - V_c}{V_c} \quad (16)$$

Sendo: V_c - volume sólido de materiais cimentícios (m³);

M - massa da pasta que ocupa o molde no ensaio (kg);

ρ_w - massa específica da água (kg/m³);

u_w - relação água/aglomerante, em volume;

ρ_α - massa específica do material α (kg/m³);

u_α - é a relação volumétrica do material α , em relação ao total de materiais cimentícios;

ρ_β - massa específica do material β (kg/m³);

u_β - é a relação volumétrica do material β , em relação ao total de materiais cimentícios;

ϕ_{exp} - concentração de sólidos (densidade de empacotamento experimental);

V_m - volume do molde utilizado (m³);

u - relação de vazios.

Consistência pelo tronco de cone de Kantro

Adicionalmente, a consistência das pastas foi obtida através do ensaio no mini tronco de cone de Kantro. O ensaio consiste no preenchimento e nivelamento de um molde cônico, na forma de tronco de cone, com dimensões reduzidas em relação ao molde utilizado para determinação da consistência do concreto fresco pela NBR NM 67 (1998). O molde é apoiado em uma superfície de vidro e, após o preenchimento, é levantando, permitindo o abatimento e espalhamento da pasta cimentícia, como mostra a Figura 4.6a. O disco formado é medido com o auxílio de um paquímetro digital, considerando dois diâmetros horizontais e ortogonais entre si (Figura 4.6b). Por fim, a consistência da pasta é obtida através da média dos diâmetros medidos, visto que tal parâmetro está relacionado com o espalhamento da pasta na superfície (KANTRO, 1980).

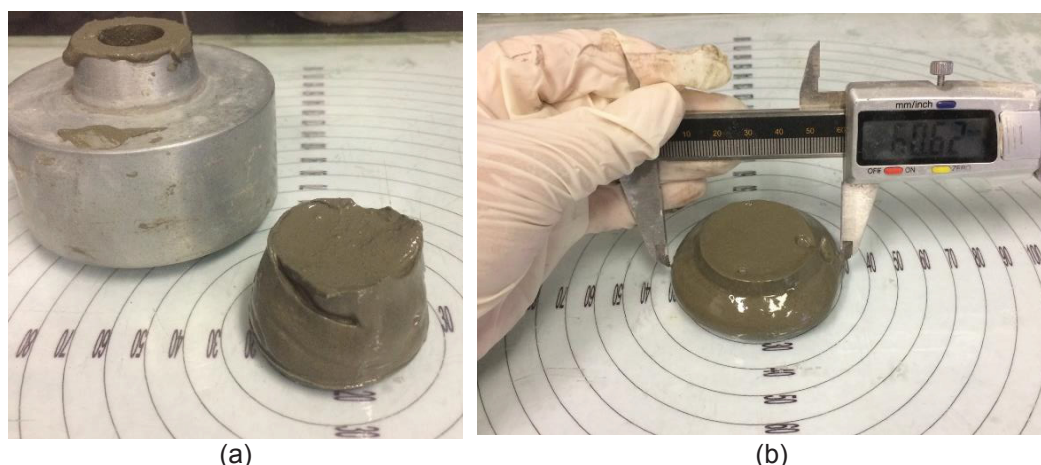


Figura 4.6 – Ensaio de consistência de pastas pelo mini tronco de cone de Kantro. (a) Espalhamento da pasta cimentícia; (b) Medição do espalhamento com auxílio do paquímetro.
Fonte: Autoria própria (2020).

b) Propriedades mecânicas

Os sistemas em pasta foram caracterizados quanto as suas propriedades mecânicas através dos ensaios de resistência à compressão e resistência à tração na flexão nos corpos de prova prismáticos de dimensão (4x4x16) cm. A ruptura dos corpos de prova foi realizada na condição saturado com superfície seca, nas idades de 7, 28 e 56 dias. Foram rompidos 5 corpos de prova prismáticos por traço e por idade, totalizando 15 corpos de prova por composição, como mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Número de corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm para a avaliação das propriedades mecânicas das pastas cimentícias

Série	Número de idades	Número de repetições	Total de CPs
REF	3	5	15
SA-NAT	3	5	15
SA-5	3	5	15
SA-20	3	5	15
SA-60	3	5	15

Fonte: Autoria própria (2020).

A ruptura dos corpos de prova à tração na flexão foi realizada em uma prensa eletrohidráulica EMIC, com célula de carga de 10 tonelada-força. A ruptura à compressão foi realizada no Centro Universitário UniOpet - Curitiba, utilizando uma prensa eletrohidráulica Solotest, modelo 1.501.220, com célula de carga de 100

tonelada-força. O posicionamento do corpo de prova prismático e a velocidade de aplicação de carga seguiram as recomendações da NBR 13279 (2005c) para ambos os ensaios. Primeiramente os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração na flexão, considerando uma velocidade de aplicação de carga igual 50 N/s e o posicionamento mostrado na Figura 4.7a. O ensaio de resistência a compressão foi realizado em sequência nas metades obtidas no ensaio de resistência à tração na flexão. Foi utilizada a mesma prensa, alterando-se o aparato para a aplicação de carga e a taxa de aplicação de carga para 500 N/s (Figura 4.7b).

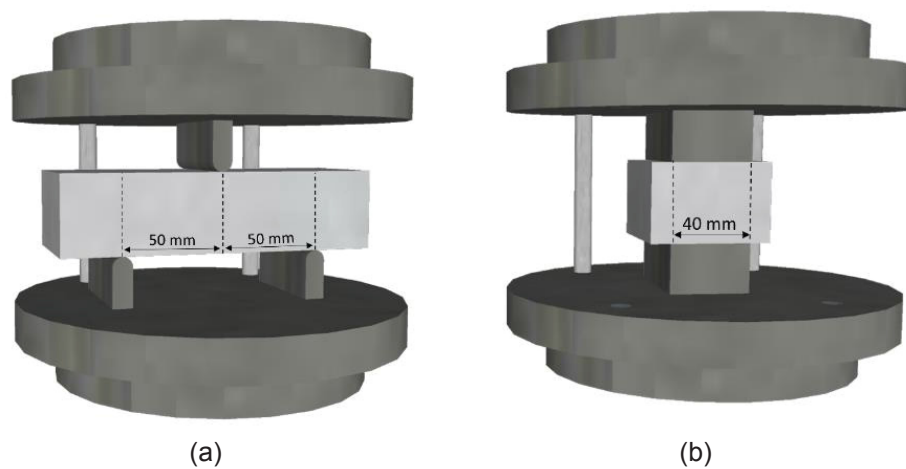


Figura 4.7 – Representação do posicionamento do corpo de prova. (a) Ensaio de resistência à tração na flexão; (b) Ensaio de resistência à compressão.

Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados de resistência à tração na flexão e de resistência à compressão foram dados pela média dos valores obtidos, através das Equações (17) e (18), respectivamente.

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times L}{40^3} \quad (17)$$

Sendo: R_f - resistência à tração na flexão (MPa);

F_f - carga aplicada verticalmente no centro do prisma (N);

L - distância entre os suportes (mm);

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (18)$$

Sendo: R_c - resistência à compressão (MPa);

F_c - carga máxima aplicada na compressão (N).

c) Determinação da velocidade de pulso ultrassônico (VPU)

A velocidade de pulso ultrassônico (VPU) é um parâmetro influenciado pelas propriedades do material. Dessa maneira, alguns autores indicam que as alterações observadas na velocidade da onda ultrassônica permitem a distinção da microestrutura, permeabilidade e porosidade no estado endurecido dos materiais cimentícios (GENOVÉS et al., 2017; PHILIPPIDIS; AGGELIS, 2005). O ensaio consiste na aplicação de um pulso ultrassônico, com o intuito de mensurar o tempo que o pulso leva para atravessar o comprimento entre os dois transdutores, sendo possível determinar a velocidade média de propagação da onda.

A velocidade de pulso ultrassônico (VPU) foi determinada com o auxílio do equipamento Ultrasonic Pulse Velocity – Pundit Lab, Proceq (Figura 4.8). As medições foram realizadas nos corpos de prova destinados a avaliação das propriedades mecânicas, anteriormente à ruptura, seguindo as recomendações da NBR 8802 (2019) e sendo considerado um valor médio de três leituras como resultado final para cada corpo de prova. Para tal, utilizou-se uma frequência de onda igual a 250 kHz e transdutores com diâmetro aproximado de 28 mm, posicionados de forma a garantir a transmissão direta das ondas.



Figura 4.8 – Equipamento Ultrasonic Pulse Velocity – Pundit Lab.

Fonte: Proceq (2020).

d) Porosidade aparente

Com o intuito de realizar o monitoramento das alterações microestruturais promovidas pelas reações pozolânicas, as pastas cimentícias moldadas nos recipientes em acrílico foram fraturadas em amostras com dimensão das arestas menor que 10 mm, com o auxílio de uma turquesa, nas idades de 7, 28 e 56 dias. A Tabela 4.5 apresenta a quantidade de amostras fraturadas para cada série em estudo. Após a extração, as amostras foram condicionadas em estufa a 40°C até se obter constância de massa e o peso após o resfriamento em dissecador registrado.

Tabela 4.5 – Número de amostras para determinação da porosidade aparente das pastas cimentícias

Série	Número de idades	Número de repetições	Total de amostras fraturadas
REF	3	3	9
SA-NAT	3	3	9
SA-5	3	3	9
SA-20	3	3	9
SA-60	3	3	9

Fonte: Autoria própria (2020).

Para a determinação do índice de vazios, as peças fraturadas foram imersas em água por 24 horas com o intuito de garantir a sua completa saturação. Após este período, as amostras saturadas foram pesadas com o auxílio de uma balança hidrostática, conforme indicado pela NBR 9778 (2005). Foram obtidas as medidas de massa saturada, considerando a pesagem dos corpos na condição saturada com superfície seca, e a massa da amostra imersa em água. O índice de vazios foi determinado, conforme as Equação (19).

$$n = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \times 100 \quad (19)$$

Sendo: n - índice de vazios;

M_{sat} - massa do corpo de prova saturado (gr);

M_S - massa do corpo de prova seco em estufa (gr);

M_i - massa do corpo de prova saturado, imerso em água (gr).

e) Acompanhamento da cinética das reações

Com o intuito de realizar o monitoramento das reações de hidratação do cimento e da atividade pozolânica desempenhada pela sílica ativa, assim como realizado para a determinação da porosidade aparente, foram fraturadas em amostras com dimensão das arestas menor que 10 mm, com o auxílio de uma turquesa, nas respectivas idades de ensaios (7, 28 e 56 dias). Após a extração e preparação, as amostras foram submetidas aos ensaios de difração de raios X e titulação química para determinação do teor de portlandita remanescente, sendo a quantidade de amostras utilizadas em cada ensaio indicada nas Tabelas 4.6 e 4.7, respectivamente.

A preparação das amostras, bem como os ensaios realizados encontram-se descritos a seguir.

Tabela 4.6 – Número de amostras para a realização do ensaio de DRX nas pastas cimentícias

Série	Número de idades	Número de repetições	Total de CPs prismáticos (4x4x16) cm
REF	1	1	3
SA-NAT	1	1	3
SA-5	1	1	3
SA-20	1	1	3
SA-60	1	1	3

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 4.7 – Número de amostras a estimativa do teor de portlandita remanescente das pastas cimentícias

Série	Número de idades	Número de repetições	Total de amostras
REF	3	2	6
SA-NAT	3	2	6
SA-5	3	2	6
SA-20	3	2	6
SA-60	3	2	6

Fonte: Autoria própria (2020).

Paralisação da hidratação

As amostras extraídas tiveram o processo de hidratação paralisado nas idades escolhidas para análises. Para tal, as amostras foram imersas em álcool etílico P.A por 8 horas, e, posteriormente, submetidas à secagem em estufa a 40°C pelo período de 24 horas ou até a constância de massa, assim como realizado por Duart (2008).

Preparação das amostras

A preparação das amostras para o acompanhamento da cinética das reações de hidratação e das reações pozolânicas consistiu na moagem manual das amostras, com a hidratação paralisada, em almofariz e peneiramento na peneira com abertura de malha 74 μm . A fração passante na peneira 74 μm foi utilizada para a difração de raios X e para composição das amostras utilizadas na titulação química.

Após a preparação, as amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos e estocadas em dessecador com sílica gel até o momento de realização dos respectivos ensaios.

Titulação química

A atividade pozolânica da sílica ativa é normalmente avaliada através da quantidade de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) remanescente na mistura. De maneira simplificada, considerando que todo hidróxido presente na pasta cimentícia encontra-se combinado como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, é possível utilizar a titulação química como um método para determinar, de forma quantitativa, a sua formação e o consumo por atividade pozolânica ao longo do tempo.

Para tal, duas amostras de aproximadamente 0,500 gramas da fração das pastas cimentícias previamente paralisadas nas idades de análise, moídas e passante na peneira de 74 μm , foram adicionadas ao recipiente Erlenmeyer plástico contendo aproximadamente 200 mL de água destilada cada um. Após o contato com a água, as amostras foram agitadas vigorosamente por 20 segundos e deixadas em repouso durante 24 horas, para que ocorresse a completa solubilização da portlandita. Durante

o período de repouso a mistura permaneceu vedada para evitar a carbonatação da pasta e a contaminação com o meio. Passado o período de solubilização, as misturas foram filtradas a vácuo, utilizando o funil de Büchner em conjunto com o recipiente Kitassato. Três alíquotas contendo aproximadamente 50 mL foram retiradas de cada mistura para a determinação da quantidade de portlandita remanescente.

A titulação das soluções de caráter essencialmente alcalino foi realizada através do emprego do ácido o HCl (ácido clorídrico) com concentração 0,1 mol/L. Como indicador químico utilizou-se uma solução alcoólica azul de bromotimol, apresentando cor azul para pH básico e sendo amarelo para pH ácido (zona de viragem de 7,6 a 6,0). A padronização da solução de ácido clorídrico 0,1M foi realizada através da titulação de 0,20 gramas de carbonato de cálcio seco em estufa e diluído em aproximadamente 50 mL de água destilada. A solução alcoólica de azul de bromotimol foi utilizada como indicador químico e o fator de correção foi determinado de acordo com a Equação (20).

$$f_c = \frac{2 \times m_{CaCO_3}}{MM_{CaCO_3}} \times \frac{1000}{V_{HCl}} \quad (20)$$

Sendo: f_c – fator de correção da concentração do ácido;

m_{CaCO_3} – massa de carbonato de cálcio (gr);

MM_{CaCO_3} – massa molar do carbonato de cálcio (100,0869 g/mol);

V_{HCl} – volume de ácido consumido (L).

O teor de portlandita remanescente foi determinado através das Equações (21) e (22).

$$Ca(OH)_2 = \frac{V_{AMOSTRA} \times MM_{Ca(OH)_2} \times [OH^-]}{m_{AMOSTRA}} \times 100 \quad (21)$$

Sendo: $Ca(OH)_2$ – teor portlandita remanescente (%);

$V_{AMOSTRA}$ – volume da solução de diluição (L);

$MM_{Ca(OH)_2}$ – massa molar do hidróxido de cálcio (74,093g/mol);

$[OH^-]$ – concentração de íons hidroxila (mmol/L);

$m_{AMOSTRA}$ – massa da amostra em pasta (gr).

$$[OH^-] = \frac{V_{HCl} \times C_{HCl} \times f_c}{V_{ALÍQUOTA}} \quad (22)$$

Sendo: $[OH^-]$ – concentração de íons hidroxila (mol/L);

C_{HCl} – concentração do ácido;

V_{HCl} – volume de ácido consumido (L);

f_c – fator de correção da concentração do ácido;

$V_{ALÍQUOTA}$ – volume da alíquota utilizada na titulação (L).

Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica que consiste na incidência de radiação eletromagnética sobre os átomos componentes de um material, permitindo assim a construção de um padrão de difração que contém informações sobre as fases cristalinas e sua quantidade dentro da amostra. Ao final do estudo, foram obtidos difratogramas em pastilhas constituídas da amostra finamente moídas (passante na peneira 74 μ m) e prensadas manualmente, utilizando os parâmetros de ensaio e o equipamento indicados no item 3.2.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão estão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios referentes ao programa experimental proposto no Capítulo 4.

4.3.1 Estado fresco

Com o intuito de caracterizar as pastas cimentícias no estado fresco, foi determinada a densidade de empacotamento experimental de cada composição e a fluidez da matriz cimentícia através do mini cone de Kantro. A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos para cada composição.

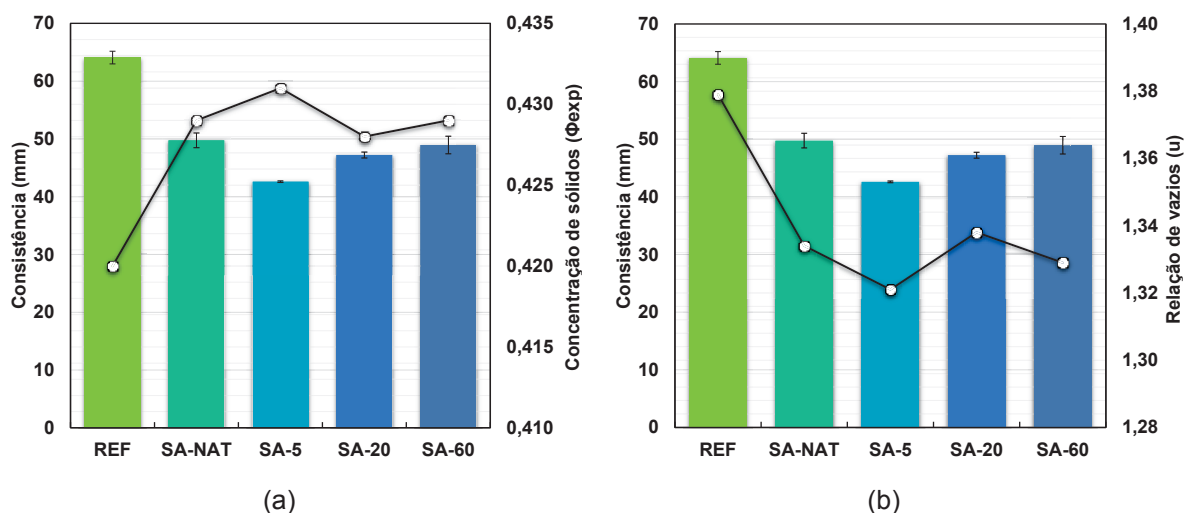


Figura 4.9 – Comparação da consistência das pastas cimentícias com: (a) Concentração de sólidos (Φ_{exp}); (b) Relação de vazios (u).
Fonte: Autoria própria (2020).

É possível observar que a série REF, ou seja, sem adições, apresentou menor concentração de sólidos e maior relação de vazios quando comparada com as demais, resultando em um maior afastamento dos grãos e maior fluidez da matriz cimentícia. Em contrapartida, o índice de consistência das séries contendo 15% de sílica ativa (SA) mostrou-se menor do que a série sem adição mineral (REF), indicando sua menor fluidez. Tal comportamento é atribuído ao aumento da quantidade de partículas finas na matriz cimentícia, visto que, ao considerar uma mesma relação a/agl , ocorre um aumento na quantidade de água adsorvida na superfície das partículas e uma diminuição na quantidade de água livre, disponível para colaborar com a fluidez da mistura, levando a um menor espalhamento da matriz cimentícia (WANG et al., 2019). Adicionalmente, Hermann et al. (2016) afirmam que, a sílica ativa, quando adicionada em teores superiores ou iguais a 15%, pode diminuir a fluidez do material, visto que o volume de água liberado dos vazios ocupados por ela não é suficiente para envolver o volume excessivo de partículas finas presente na matriz cimentícia.

Considerando os dados granulométricos e os diferentes tempos de moagem da sílica ativa, os resultados de consistência obtidos no presente estudo contrariam o esperado, visto que, a pasta cimentícia com menor fluidez, ou seja, menor espalhamento, foi obtida com a utilização da sílica ativa moída por 5 minutos ($D_{90} = 48,0$), seguida da adição moída por 20 ($D_{90} = 46,3$) e 60 minutos ($D_{90} = 374,4$). A sílica ativa no estado natural ($D_{90} = 46,5$) apresentou o maior índice de consistência,

indicando sua maior fluidez em relação as demais, mesmo não sendo a composição que apresenta partículas com maior finura. Dessa maneira, considerando os dados percentuais de cada composição e a quantidade de água livre, não é possível estabelecer uma tendência de comportamento em relação a fluidez das pastas cimentícias.

Ao considerar os diferentes tempos de moagem, é possível atribuir a menor fluidez da série SA-5 a sua maior concentração de sólidos e a menor relação de vazios, porém, não é possível identificar uma tendência de comportamento quando das demais séries em relação a estes parâmetros. Adicionalmente, a presença de partículas esféricas, como indicado na Figura 4.4b, corrobora a menor fluidez da série SA-5, visto que, o menor atrito entre as partículas promove uma maior densidade de empacotamento experimental. Em contrapartida, a série SA-NAT, apesar de ter em sua composição SA com partículas esféricas (Figura 4.4a), apresentou valor de concentração de sólidos semelhante a série SA-60, sendo esta composta por SA com partículas menores e irregulares (Figura 4.4e), que promovem um maior atrito a partir das superfícies.

4.3.2 Propriedades mecânicas

Os valores de resistência à tração na flexão apresentados pelas séries das pastas ao longo do tempo são apresentados na Figura 4.10.

Aplicando-se o método de análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 5% para os resultados obtidos, foi possível comprovar a influência da composição da matriz cimentícia, das idades de análise e da interação entre os dois fatores nos resultados de resistência à tração (Tabela 4.8). De forma complementar, realizou-se a análise múltipla de médias, utilizando o teste de Tukey com o mesmo nível de significância, apresentado no Apêndice C.

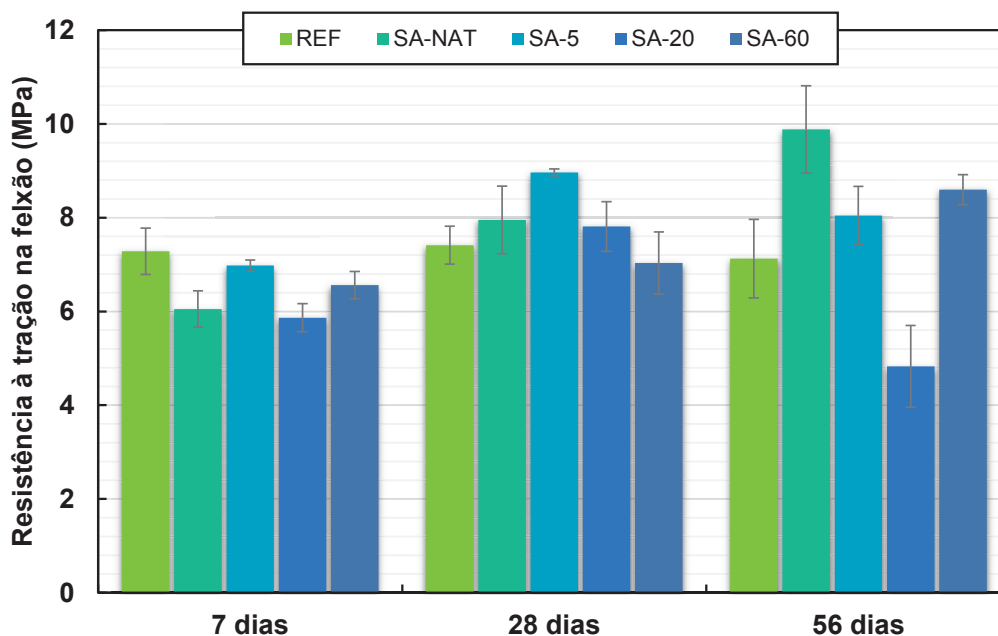


Figura 4.10 – Resistência à tração na flexão das pastas cimentícias ao longo do tempo.
Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 4.8 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do ensaio de resistência à tração na flexão (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	22,82	4	5,70	5,47	2,57
Entre idades	30,36	2	15,18	14,56	3,19
Interações	30,16	8	3,77	3,62	2,14
Erro	53,16	51	1,04	F > F _{TABELADO} → Há diferença entre os grupos e entre as interações	
Total	134,50	65			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

A resistência à tração na flexão da série REF permaneceu estatisticamente inalterada ao longo do tempo, sendo condizente com a especificação do cimento CPV ARI utilizado para a confecção das pastas. Em contrapartida, ao final do período de análise, as séries contendo adição de SA (SA-NAT, SA-5 e SA-60) apresentaram um um acréscimo de 63, 29 e 31% na resistência à tração na flexão em relação ao valor obtido aos 7 dias, evidenciando a ação da adição pozolânica.

A série SA-20 apresentou um comportamento considerado anômalo pela autora, visto que a resistência à tração na flexão aos 56 dias foi menor do que a obtida aos 28 dias, mesmo sendo observado um aumento de 33% nas primeiras idades de análise. Dessa maneira, tal discrepância de valores pode ter sido ocasionada por

imperfeições nos corpos de prova ou pelo manuseio da prensa, visto que o controle do deslocamento e da velocidade de carga foi realizado manualmente. Adicionalmente, ao comparar as diferentes séries entre si, é possível observar a superioridade dos valores de resistência à tração na flexão das séries SA-NAT, SA-5 e SA-60 em relação a série SA-20 aos 56 dias.

Por fim, não é possível observar uma influência do tempo de moagem da sílica ativa em relação à resistência à tração na flexão das pastas cimentícias, visto que, sob o ponto de vista estatístico, os valores das séries contendo a adição mineral são consideradas estatisticamente semelhantes ao final de 56 dias de hidratação.

Os valores de resistência à compressão ao longo do tempo são apresentados na Figura 4.11. De maneira semelhante a resistência à tração na flexão, o detalhamento da análise estatística encontra-se no Apêndice C.

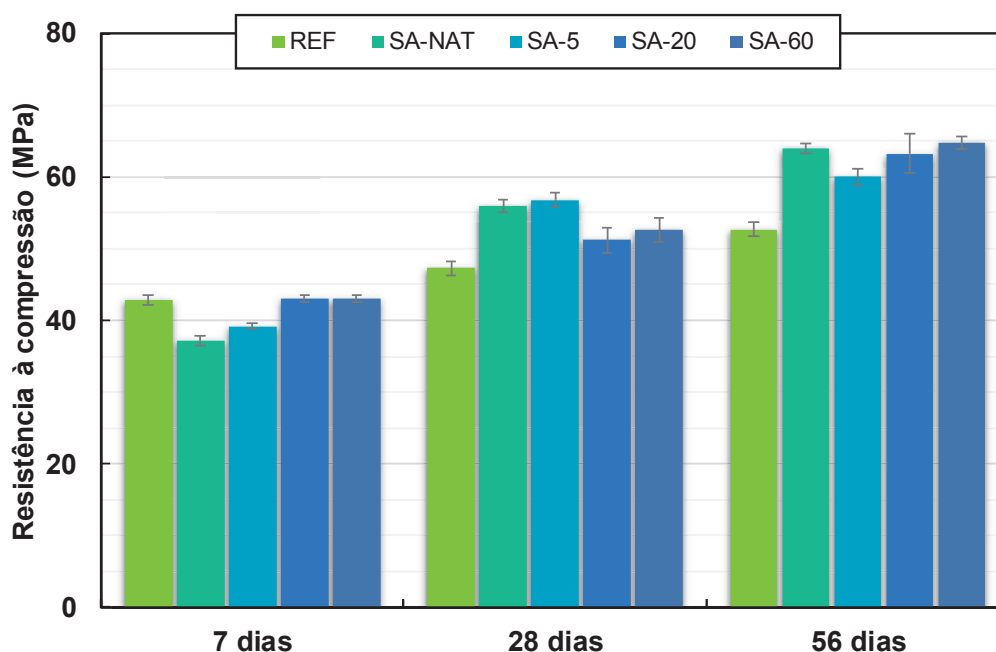


Figura 4.11 – Resistência à compressão das pastas cimentícias ao longo do tempo.
Fonte: Autoria própria (2020).

A análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 5% para os resultados obtidos aponta a influência da composição da matriz cimentícia, das idades de análise e da interação entre os dois fatores nos resultados de resistência à compressão, conforme exposto na Tabela 4.9. De forma complementar, realizou-se a análise múltipla de médias, utilizando o teste de Tukey com o mesmo nível de significância.

Tabela 4.9 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do ensaio de resistência à tração na flexão (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	560,24	4	140,06	13,01	2,21
Entre idades	9532,56	2	4766,28	442,75	2,21
Interações	1083,21	8	135,40	12,58	2,21
Erro	1291,82	120	10,76	F > F_{TABELADO} → Há diferença entre os grupos e entre as interações	
Total	12503,30	134			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

Aos 7 dias de hidratação, as séries com 15% de SA apresentaram valores de resistência à compressão menores que a série sem adição mineral (REF), sendo observada uma semelhança estatística apenas com a série SA-60. De maneira semelhante, Rodriguez et al. (2012b) verificaram que argamassas contendo 5, 10 e 20% de sílica ativa aglomerada, ou seja, partículas com diâmetro entre 10 e 100 µm, apresentaram resistência à compressão aos 7 dias menor ou igual a série sem adição pozolânica. Segundo os autores, a incorporação de teores acima de 10% de sílica ativa aglomerada não contribui com a resistência à compressão nas primeiras idades devido a lenta reatividade do material, sendo o acréscimo de resistência observado em idades mais avançadas.

Ao longo do tempo de análise do presente estudo é possível observar um aumento na resistência à compressão em todas as composições, sendo a série SA-NAT a que apresentou maior variação (65,7%), seguida da série SA-5 (56,8%), SA-20 (53,9%), SA-60 (52,0%) e REF (18,9%). Aos 56 dias a série REF apresentou o menor valor de resistência à compressão, havendo rejeição da hipótese nula em relação a todas as séries contendo incorporação de SA e indicando a sua diferença estatísticas em relação as demais séries.

A resistência à compressão das pastas cimentícias contendo 15% de SA se mostraram superior a série sem adição a partir de 28 dias de idade. Segundo Yajun e Cahydi (2003), o efeito da sílica ativa na resistência à compressão, independente do teor de substituição, só é significativo em idades avançadas, pois as aglomerações reduzem o potencial pozolânico da adição. A baixa capacidade em reagir com a portlandita e formar CSH secundário resulta em um baixo incremento de resistência inicial, sendo este incremento significativo ao longo do tempo.

O comportamento observado no presente estudo corrobora o observado por outros autores, em que a sílica ativa, quando presente de maneira aglomerada, tem sua ação retardada em relação a reatividade pozolânica, e, conseqüentemente em relação ao acréscimo da resistência à compressão (RODRÍGUEZ et al., 2012b; ZHANG; ZHANG; YAN, 2016). Adicionalmente, o aumento da resistência à compressão em idades mais avançadas indica a ação das reações pozolânicas e a prevalência de um material aglomerado mesmo após o processo de moagem.

A Figura 4.12 mostra a superfície de ruptura à tração na flexão dos corpos de prova referentes as diferentes séries aos 56 dias. A série REF, por não possuir nenhuma adição mineral, não apresenta aglomerados de partículas. Nas demais imagens é possível observar a presença de pontos brancos, indicando a permanência de aglomerados de SA.

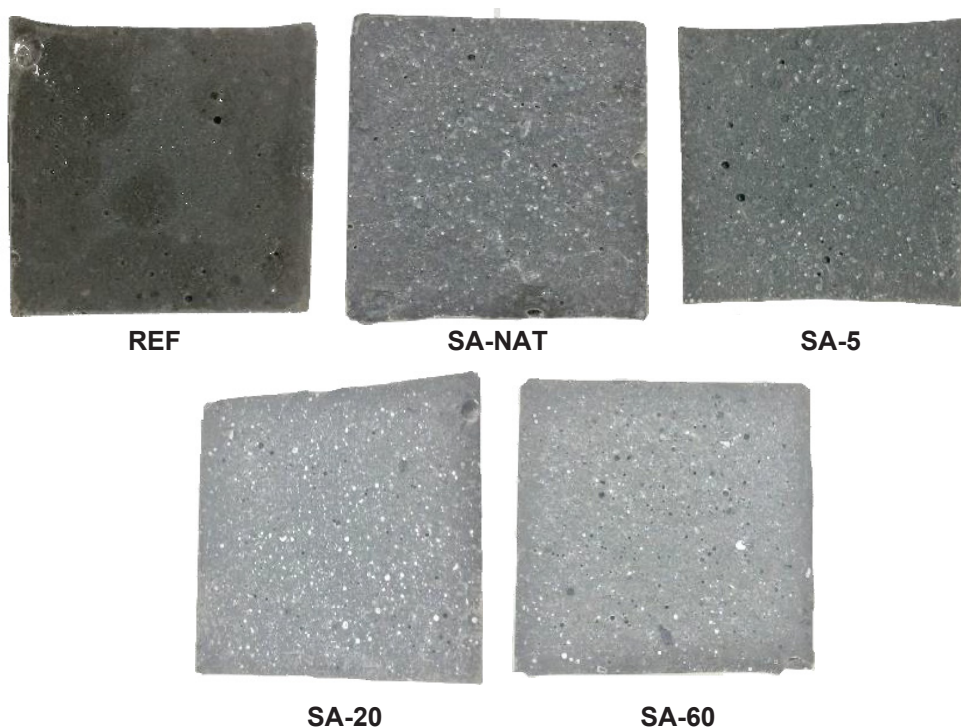


Figura 4.12 – Superfícies de ruptura a tração na flexão.
Fonte: Autoria própria (2020).

Por fim, apesar dos diferentes tempos de moagem utilizados na SA, através dos resultados de resistência à compressão aos 56 dias, todas as séries contendo adição não apresentam rejeição a hipótese nula quando comparadas entre si. Dessa maneira, a diferença granulométrica obtida através do processo de moagem da adição

mineral não promove uma diferença estatisticamente significativa nos valores de resistência à compressão.

4.3.3 Velocidade de pulso ultrassônico (VPU)

A velocidade de pulso ultrassônico (VPU) é utilizado com o intuito de avaliar a microestrutura do material, através da propagação de ondas sônicas. A Figura 4.13 apresenta a velocidade de pulso ultrassônico média das pastas cimentícias ao longo do tempo.

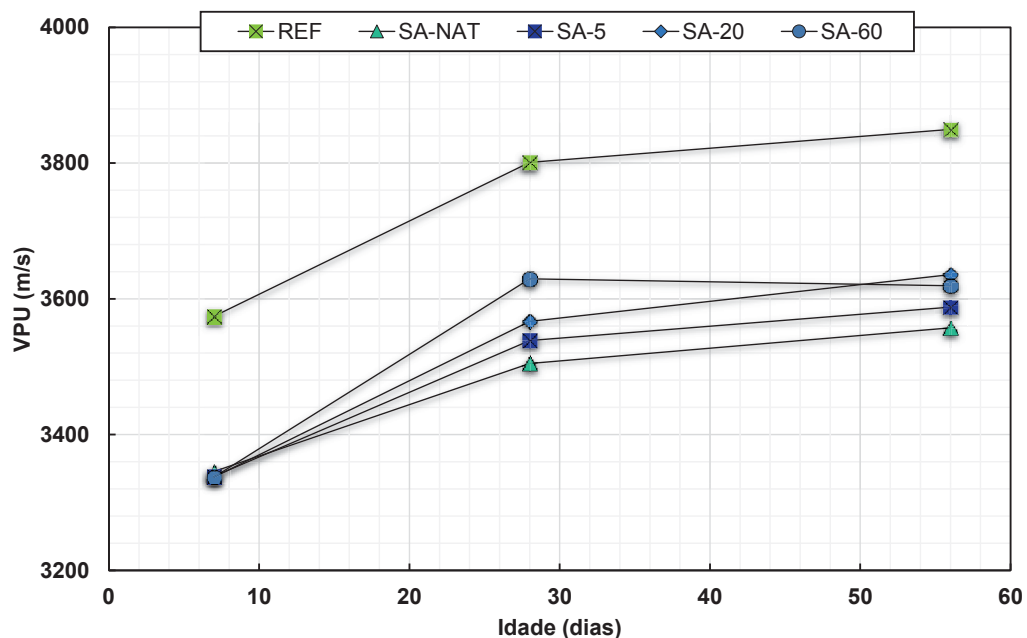


Figura 4.13 – Módulo de elasticidade dinâmico ao longo do tempo.
Fonte: Autoria própria (2020).

Aplicando-se o método de análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 5%, para os resultados obtidos foi possível comprovar a influência da composição da matriz cimentícia, da idade e a interação de ambos os fatores no módulo de elasticidade dinâmico (Tabela 4.10). De forma complementar, realizou-se a análise múltipla de médias, utilizando o teste de Tukey com o mesmo nível de significância (Apêndice C).

Tabela 4.10 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do módulo de elasticidade dinâmico (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	697251,26	4	174312,82	99,70	2,51
Entre idades	951956,79	2	475978,40	272,24	3,13
Interação	31332,19	8	3916,19	2,24	2,02
Erro	99656,82	57	122298,14	F > F _{TABELADO} → Há diferença entre os grupos e entre as interações	
Total	1,81E6	71	1748,36		

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

A análise estatística realizada mostrou que a série REF rejeita a hipótese nula quando comparada as demais séries em todas as idades, sendo a VPU maior do que o das demais séries em todas as idades. As séries contendo SA apresentaram VPU estatisticamente semelhantes ao longo do estudo, exceto aos 28 dias, quando o módulo de elasticidade dinâmico da série SA-60 se mostrou superior ao das séries SA-NAT e SA-5. Porém, ao final de 56 dias a série SA-60 voltou a ser estatisticamente semelhante às demais. Ao longo do tempo, foi identificado um comportamento semelhante para todas as séries pelo ponto de vista estatístico, ocorrendo um aumento da VPU ao longo dos 28 primeiros dias e, posteriormente, permanecendo semelhante até o final do período de ensaios.

4.3.4 Porosidade aparente

Com o intuito de avaliar as alterações microestruturais promovidas pela incorporação da sílica ativa na matriz cimentícia, a porosidade aparente foi estimada através do índice de vazios. A Figura 4.14 apresenta a porosidade aparente das pastas cimentícias ao longo do tempo.

Considerando os resultados obtidos, foi aplicado o método de análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 95%, sendo possível comprovar a influência da composição da matriz cimentícia, da idade e a interação de ambos os fatores nos valores de porosidade aparente, como indica a Tabela 4.11. De maneira complementar, foi realizada a análise de variância das médias através do teste de Tukey, considerando o mesmo nível de significância (Apêndice C).

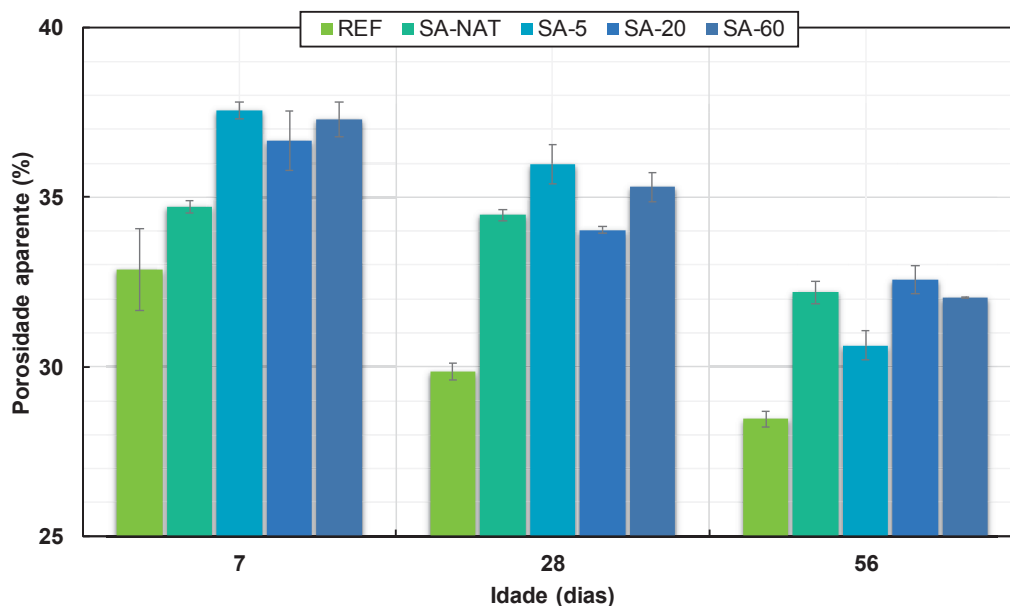


Figura 4.14 – Porosidade aparente ao longo do tempo.
Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 4.11 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados da porosidade aparente (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	124,77	4	31,19	28,24	2,59
Entre idades	163,06	2	81,52	73,81	3,21
Interação	25,78	8	3,22	2,92	2,16
Erro	33,13	30	1,10	F > F _{TABELADO} → Há diferença entre os grupos e entre as interações	
Total	346,75	44			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

As séries contendo SA apresentaram maior porosidade aparente em todas as idades de análise quando comparadas com a série sem adição mineral (REF). De maneira semelhante, Abo-El-Eneim et al. (2015) verificaram o aumento da porosidade promovida pela incorporação de adições pozolânicas em pastas cimentícias durante as primeiras idades de hidratação. Tal comportamento é atribuído a ação de um ou mais fatores apresentados a seguir: (a) mudança no grau de hidratação das pastas cimentícias devido a diluição e a diminuição da quantidade de cimento; (b) atividade pozolânica da sílica ativa; e (c) variação do efeito físico da sílica ativa na matriz cimentícia (BHATTACHARYA; HARISH, 2018b).

Bajja et al. (2017) investigaram a porosidade aparente de pastas cimentícias com substituição parcial do cimento por sílica ativa em teores variando de 0 a 30% e

relação a/agl igual a 0,40, utilizando o mesmo método empregado no presente estudo. Segundo os autores, a porosidade aparente aumenta linearmente em relação ao teor de adição de sílica ativa, sendo este aumento atribuído ao consumo de portlandita (mineral não poroso) pelas reações pozolânicas para a formação de CSH (mineral poroso).

Cabe ressaltar que a porosidade aparente é um parâmetro macroscópico, não permitindo a obtenção detalhada da estrutura porosa do compósito cimentício. A sílica ativa, quando incorporada em compósitos cimentícios, é responsável pelo refinamento dos poros, que, por sua vez, representa o aumento da quantidade de poros com menor diâmetro (LIM; LEE; KAWASHIMA, 2018; SADRMOHTAZI; TAHMOURESI; KHOSHKBIJARI, 2018). Nessa perspectiva, o ensaio utilizado no presente estudo não se mostra sensível a tais alterações, promovidas em escala microscópica.

Ao longo do tempo, é possível observar uma diminuição da porosidade aparente de todas as composições, sendo a redução percentual deste parâmetro igual a 13,04%, 7,26%, 18,43%, 11,20% e 14,07% para as séries REF, SA-NAT, SA-5, SA-20 e SA-60, respectivamente.

A porosidade das pastas cimentícias diminui nas primeiras idades devido a hidratação contínua do cimento e o preenchimento dos vazios com os produtos de hidratação. Adicionalmente, a sílica ativa age como um componente ativo no processo de hidratação do cimento Portland nas idades recentes, devido ao tamanho de suas partículas e a sua elevada área superficial, contribuindo com o aumento da taxa de hidratação do cimento por meio da nucleação do CSH (MULLER et al., 2015; OUDJIT; ARROUDJ; BALI, 2007).

Dentre as séries contendo a incorporação de 15% de SA em diferentes composições granulométricas, a série SA-5 apresentou a maior redução percentual na porosidade aparente. Todavia, quando comparadas estatisticamente entre si, as séries contendo SA não apresentaram diferença nos valores de porosidade aparente aos 56 dias, não sendo possível identificar uma influência da distribuição granulométrica do material e do tempo de moagem neste parâmetro.

4.3.5 Acompanhamento da cinética das reações

O teor de portlandita remanescente foi estimado ao longo do tempo, com o intuito de se investigar, de modo quantitativo, a atividade pozolânica da sílica ativa

nas diferentes composições. A Figura 4.15 mostra os resultados obtidos por meio da titulação química para estimativa do teor de portlandita remanescente ao longo do tempo.

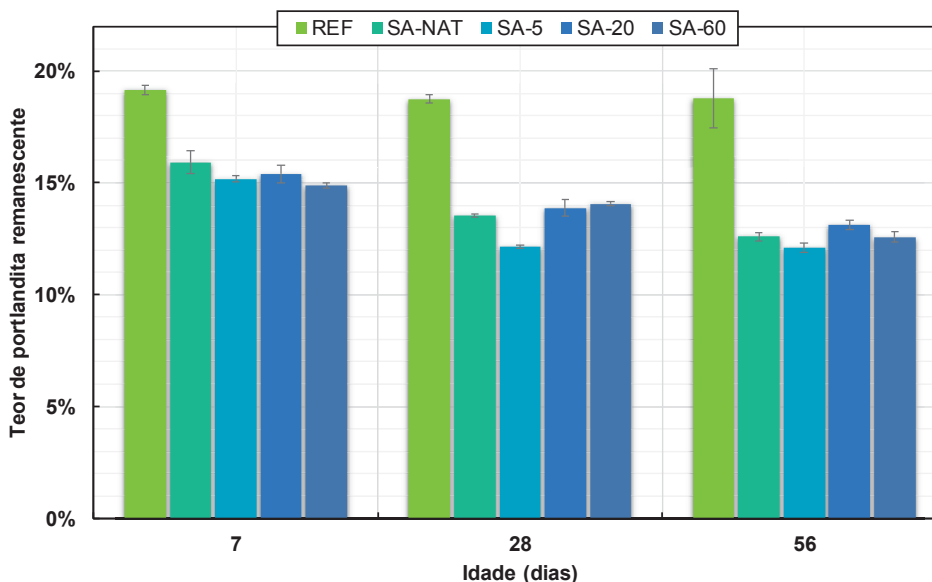


Figura 4.15 – Teor de portlandita remanescente ao longo do tempo.
Fonte: Autoria própria (2020).

Por meio da análise estatística ANOVA (Two-way) considerando 95% de confiabilidade, tem-se que a composição da matriz cimentícia e a idade de hidratação, bem como a interação entre os dois fatores, possuem influência estatisticamente significativa nos valores estimados para o teor de portlandita remanescente ao longo do tempo, como mostrado na Tabela 4.12. Adicionalmente, foi realizada a análise de variância múltipla pelo teste de Tukey, com 5% de significância, indicada no Apêndice C.

Tabela 4.12 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do teor de portlandita remanescente (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	371,82	4	92,96	223,28	2,50
Entre idades	78,54	2	39,27	94,32	3,12
Interação	21,34	8	2,67	6,41	2,07
Erro	29,56	77	0,42	F > F _{TABELADO} → Há diferença entre os grupos	
Total	497,06	85			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

Aplicando a análise de variância múltipla (teste de Tukey) aos teores de portlandita remanescente obtidos, com 5% de significância, a série REF não apresentou diferença estatística significativa ao longo do tempo, podendo o teor de portlandita remanescente ser considerado como um valor médio constante igual a 18,88%. De acordo com Mehta e Monteiro (2014), para pastas de cimento com idades entre 3 e 12 meses o teor referente a quantidade de Ca(OH)_2 é da ordem de 15 a 25%, estando esta amostra dentro da variação indicada pelos autores. De maneira semelhante ao presente estudo, Hoppe Filho et al. (2017b) e Medeiro et al. (2017) também apresentaram valores de teor de portlandita compatíveis com a faixa indicada por Mehta e Monteiro.

Adicionalmente, o teor de portlandita da amostra sem SA se mostrou maior do que as demais séries, sendo estatisticamente diferente em todas as idades de análise. O teor de portlandita diminui por dois efeitos: (a) menor teor de cimento na matriz cimentícia, substituído pela sílica ativa; e (b) pela atividade pozolânica da adição, que reage com o hidróxido de cálcio reduzindo a alcalinidade da matriz cimentícia (BHATTACHARYA; HARISH, 2018a; EL-ALFI; RADWAN; -ABU-EL-NAGA, 2011; HOPPE FILHO et al., 2017b; MEDEIROS et al., 2017; RADWAN; ALFI; OTHMAN, 2012).

Ao longo do tempo, houve uma diminuição no teor de portlandita das séries SA-NAT, SA-5, SA-20 e SA-60. Dentre estas, a série SA-NAT mostrou o maior percentual de redução ao final do período de análise, igual a 20,75%, seguida das séries SA-5 (20,26%), SA-60 (15,50%) e SA-20 (14,87%). Todavia, quando comparadas entre si nas diferentes idades, as séries contendo SA não rejeitaram a hipótese nula, sendo assim, não há uma influência estatisticamente significativa do tempo de moagem e, conseqüentemente, da composição granulométrica no teor de portlandita remanescente.

Considerando que as amostras estiveram sob a mesma condição de exposição durante toda a duração dos ensaios, é possível estimar de maneira quantitativa a atividade pozolânica da sílica ativa através de uma análise simplificada, como realizado por Hoppe Filho et al. (2017a, 2017c). Para tal, estima-se a quantidade de portlandita teórica nas pastas contendo SA por meio do teor de portlandita remanescente da amostra REF e o teor de substituição ($18,88\% \times (100-15\%) = 16,05\%$). O teor de portlandita remanescente é aquele obtido aos 56 dias por meio da

titulação química e sua diferença em relação ao teor teórico igual ao teor de portlandita consumido pelas reações pozolânicas. A Figura 4.16 apresenta o consumo de portlandita pelas composições ao final do período de análises.

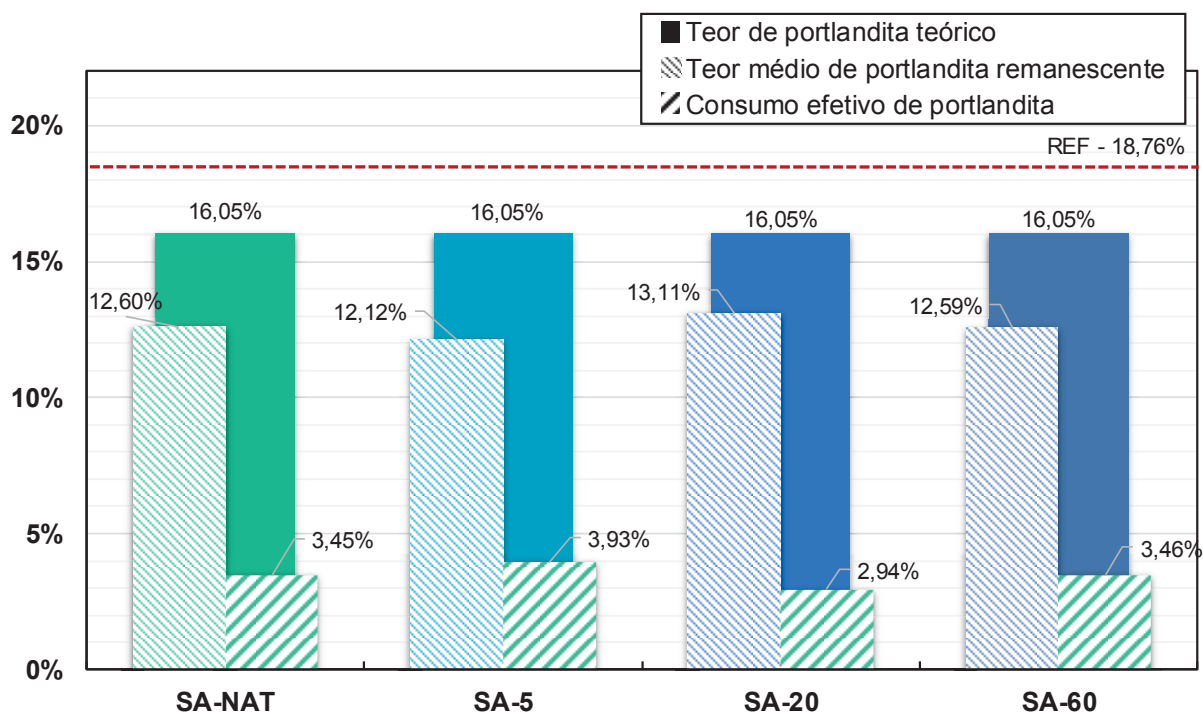


Figura 4.16 – Análise do consumo de portlandita após 56 dias de hidratação.
Fonte: Autoria própria (2020).

Por meio da análise estatística ANOVA (Two-way) considerando 5% de significância, tem-se que o tempo de moagem possui influência estatisticamente significativa nos valores estimados para o consumo de portlandita, como mostrado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Tabela ANOVA One-way para análise dos resultados do consumo efetivo de portlandita (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	3,62	3	1,21	9,68	3,03
Erro	2,49	20	0,12	F > F _{TABELADO} → Há diferença entre os grupos	
Total	6,11	23			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

A série SA-20 apresentou o menor consumo de portlandita, sendo equivalente a 18,35% do teor de portlandita teórico das séries contendo SA. As demais séries tiveram o consumo de portlandita considerados estatisticamente semelhantes pela análise de variância de médias através do teste de Tukey (95% de confiança), apresentando uma diminuição de 21,49%, 24,51% e 21,57% no teor de portlandita das séries SA-NAT, SA-5 e SA-60, respectivamente. Dessa maneira, não é possível estabelecer uma relação entre o consumo de portlandita e o tempo de moagem do material.

De maneira complementar, a técnica de difração de raios X foi utilizada com o intuito de realizar o acompanhamento das fases cristalinas da matriz cimentícia ao final do período de análise (Figura 4.17).



Figura 4.17 - Difrátogramas das amostras após 56 dias de hidratação.
Fonte: Autoria própria (2020).

Nas pastas com e sem adição de SA foram identificados picos referentes à portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), calcita e silicato de cálcio hidratado (CSH). Apesar de todas as séries apresentarem as mesmas estruturas cristalinas, é possível observar uma leve diminuição na intensidade dos picos referentes à portlandita nas séries contendo SA. Isso fica evidente com a análise comparativa referente aos picos de maior intensidade da portlandita ($17,98^\circ 2\theta$; $34,1^\circ 2\theta$), apresentado nas Figuras 4.18 e 4.19.

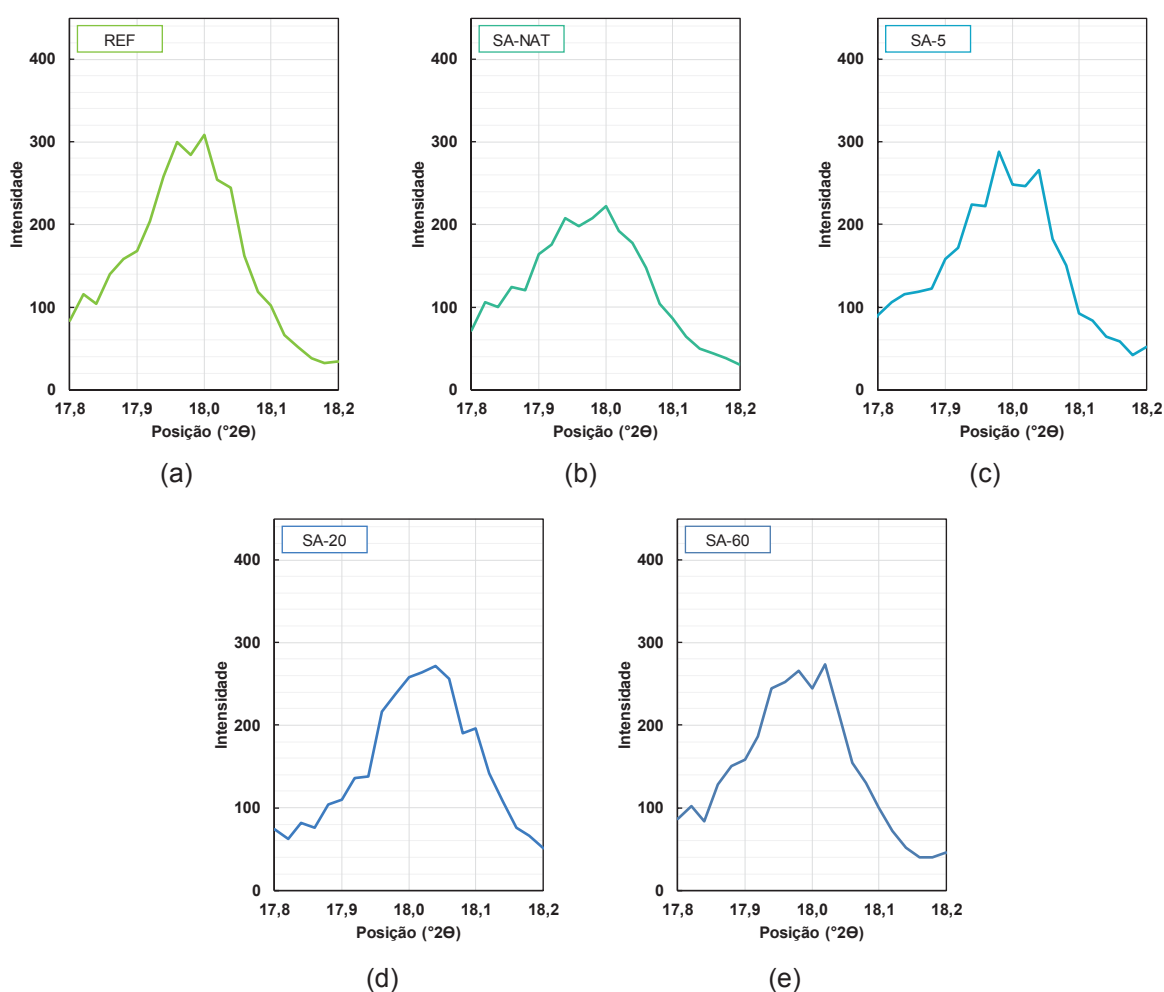


Figura 4.18 - Difratoograma para comparação da intensidade de picos isolados de portlandita remanescente nas amostras após 56 dias de hidratação: $17,96^\circ 2\theta$. REF (a); SA-NAT (b); SA-5 (c); SA-20 (d); SA-60 (e).

Fonte: Autoria própria (2020).

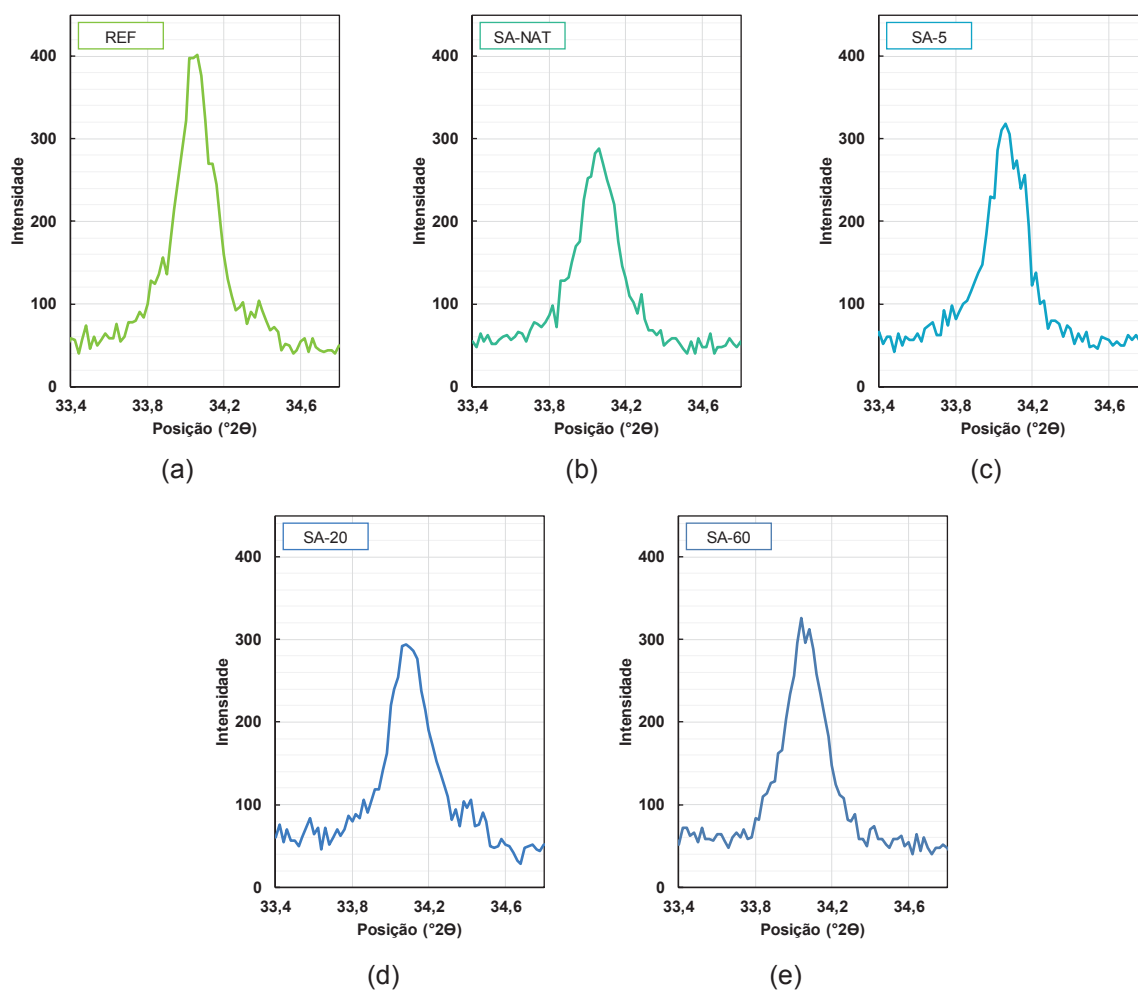


Figura 4.19 - Difratoograma para comparação da intensidade de picos isolados de portlandita remanescente nas amostras após 56 dias de hidratação: 34,1° 2θ. REF (a); SA-NAT (b); SA-5 (c); SA-20 (d); SA-60 (e).

Fonte: Autoria própria (2020).

4.4 CONCLUSÃO

O trabalho experimental apresentado neste capítulo dá suporte as conclusões apresentadas a seguir:

- (a) A sílica ativa (SA), em seu estado natural, apresenta-se no estado aglomerado, com o diâmetro das partículas variando majoritariamente de 10 a 100 µm;
- (b) O método utilizado no presente estudo para dispersão das partículas de sílica ativa promoveu a alteração da distribuição granulométrica da SA, sendo o tempo de 20 minutos o que apresentou menor diâmetro médio de partículas;
- (c) A incorporação de 15% de SA nas pastas cimentícias, como substituição parcial do cimento, promove uma melhoria nas suas características mecânicas,

tendo a série SA-NAT apresentado um aumento de 63% na resistência a flexão e 65,7% em relação a resistência à compressão. Contudo, não é possível identificar a influência do tempo de dispersão em moinho de bolas em tais propriedades;

- (d) As pastas contendo SA apresentaram maior porosidade aparente quando comparadas a composição sem adição mineral, podendo tal comportamento ser atribuído a interferência na cinética das reações de hidratação, a atividade pozolânica ou ao efeito físico da SA nas pastas cimentícias;
- (e) Através de uma análise química simplificada, ficou evidenciado o consumo de portlandita proveniente das reações pozolânicas nas primeiras idades de hidratação das pastas cimentícias contendo 15% de sílica ativa;
- (f) Apesar de submetidas a diferentes tempos de moagem, quando comparadas entre si, as amostras contendo SA não apresentaram diferença estatisticamente significativa em relação as propriedades mecânicas, físicas e na cinética das reações. Dessa maneira, a dispersão física utilizando o moinho de bolas não foi eficiente em relação aos parâmetros aqui analisados, indicando-se a utilização da sílica ativa no estado natural para a composição dos compósitos cimentícios, mesmo sob a presença de aglomerações.

5 MECANISMOS DE TRANSPORTE RELACIONADOS AO INGRESSO DE CLORETOS EM CONCRETOS

5.1 INTRODUÇÃO

A durabilidade das estruturas em concreto expostas aos íons cloreto está diretamente relacionada a entrada de água na matriz cimentícia (RAISDORFER, 2015). Dessa maneira, o conhecimento da microestrutura do material é fundamental para o desenvolvimento de concretos mais duráveis, pois é através da rede de poros que ocorre o transporte de massa líquido ou gasoso.

Diversos autores indicam que a incorporação de pozolânicas, promovem mudanças perceptíveis na fase sólida da matriz cimentícia, na rede de poros e na solução aquosa dos poros, resultando em uma diminuição na absorção de água por sucção capilar quando utilizadas como substituição parcial do cimento. (LOTENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; BJEGOVIC; STIRMER; SERDAR, 2012; HOPPE FILHO et al., 2013; JUENGER; SIDDIQUE, 2015). Além disso, os autores indicam que a substituição parcial do cimento por adições minerais influencia positivamente as propriedades relacionadas a durabilidade do concreto, como permeabilidade a água, difusão de íons e a fissuração nas primeiras idades.

Levando em consideração a elevada produção e o acondicionamento do cloreto de potássio (KCl) na indústria de fertilizantes, mostra-se necessária a aplicação de uma matriz cimentícia otimizada em tais ambientes, tendo como intuito a diminuição da penetração de agentes agressivos na rede de poros das estruturas e a consequente promoção do aumento da sua vida útil.

Como exposto no item 2.4 poucos estudos contemplam o cátion potássio (K^+) associado aos íons cloreto (Cl^-) no que diz respeito a contaminação das estruturas em concreto, sendo este número ainda menor ao considerar a utilização de adições pozolânicas como uma forma de mitigação a entrada de cloretos na matriz cimentícia. O Quadro 5.1 contempla as publicações encontradas pela busca através dos termos *chloride AND concrete AND “cation type”* na base de dados Science Direct e no Portal de Periódicos CAPES, em conjunto, bem como o compósito cimentício utilizado pelos respectivos autores e os mecanismos investigados.

Quadro 5.1 – Resumo dos estudos que contemplam o KCl como fonte de contaminação.

Referência	Compósito cimentício				Mecanismo avaliado		
	Pasta	Arg.	Conc.	A. M.	Fixação de cloretos	Penetração de cloretos	Corrosão
Hansson, Frølund e Markussen (1985); Jiang et al. (2012)*; Sharma et al. (2018)		X	X				X
Chatterji (1994)	X				X	X	
Zhu et al. (2012); Tran et al. (2018)			X		X		
Jiang et al. (2013)			X	X	X		X
Song et al. (2015)			X		X	X	
Presente estudo			X	X		X	

Arg. – Argamassa; Conc. – Concreto; A. M. – adição mineral.

*Estudo realizado em solução saturada de hidróxido de sódio e extrato cimentício

Fonte: Autoria própria (2020).

Chatterji (1994), Zhu et al. (2012), Song et al. (2015) e Tran et al. (2018) investigaram o comportamento do mecanismo de fixação de cloretos para diferentes cátions associados (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) e sua influência no mecanismo de penetração dos íons cloreto na matriz cimentícia. Os autores afirmam que a penetração dos íons cloreto no concreto é um processo complexo e associado a ação tanto do cátion, como do ânion que compõem o sal presente na solução contaminante.

Zhu et al. (2012) verificaram que o KCl apresentou uma diminuição de na capacidade de fixação quando comparado ao $MgCl_2$ e ao $CaCl_2$, sendo observado um aumento do pH na solução dos poros. Tal fato, contribui com a liberação dos cloretos combinados como sal de Friedel, resultando no aumento na quantidade de cloretos livres associado a menor quantidade de cloretos combinados e totais, quando comparado com os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} (TRAN et al., 2018). Dessa maneira, ao considerar o estado não estacionário do mecanismo de ingresso de cloretos, o coeficiente de difusão de íons cloreto com diferentes cátions associados decresce na ordem $K^+ \cong Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ (HANSSON, FRØLUND e MARKUSSEN (1985); ZHU et al., 2012; SONG et al., 2015).

Alguns autores identificaram também a influência do tipo de cátion associado no mecanismo de iniciação da corrosão das armaduras de aço inseridas nos compósitos cimentícios, sendo o processo corrosivo iniciado mais cedo devido a

exposição a sais associados a cátions bivalentes (MgCl_2 e CaCl_2), quando comparados a cátions monovalentes (NaCl e KCl) (HANSSON, FRØLUND e MARKUSSEN (1985); JIANG et al. (2012); JIANG et al. (2013); SHARMA et al. (2018)). Adicionalmente, Jiang et al. (2013) investigaram o teor crítico de cloretos para o desencadeamento do mecanismo de corrosão em barras de aço inseridas em compósitos cimentícios, com diferentes relações a/agl , contendo cinza volante e escória de alto forno em substituição parcial ao cimento. Segundo os autores, a presença de adições pozolânicas promove uma alteração no teor crítico de cloretos ao considerar a contaminação por MgCl_2 e CaCl_2 , sendo maior nas composições contendo adições do que na série referência. Porém, tal efeito é desprezível para as séries contaminadas por KCl , tendo as diferentes composições apresentado teor crítico de cloretos semelhantes.

Neste contexto, o presente capítulo tem como objetivo investigar os mecanismos de transporte relativos ao ingresso de íons cloreto, em concretos contendo a substituição parcial do cimento por adições pozolânicas de elevada reatividade. A sílica ativa e a sílica de casca de arroz foram incorporadas ao aglomerante como substituição parcial do cimento nos teores de 10 e 15%, com o intuito de melhorar o desempenho do compósito cimentício frente a ação de tal contaminante. Para tal, o estudo experimental do presente capítulo consiste na caracterização mecânica e física das diferentes composições do concreto, por meio da determinação da resistência à compressão, absorção de água por imersão e absorção de água por capilaridade em diferentes idades de hidratação, além da profundidade de penetração de íons cloreto. Tendo o microclima da indústria de fertilizantes como objeto de estudo, o cloreto de potássio (KCl) foi utilizado como fonte de cloretos nos ensaios de difusão e penetração de cloretos, sendo o cloreto de sódio (NaCl) utilizado como parâmetro de comparação.

5.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental proposto apresenta a metodologia aplicada para investigar a influência do tipo de cátion associado ao sal cloreto utilizado como fonte contaminante em estruturas de concreto, aliada a influência do tipo e dos teores de adição pozolânicas de elevada reatividade incorporadas ao concreto. O estudo realizado tem como objetivo a identificação das principais mudanças nas propriedades

físicas e mecânicas do compósito cimentício, considerando a ocorrência das reações pozolânicas, o refinamento dos poros e a densificação da matriz cimentícia devido ao efeito fíler.

Os parâmetros fixos deste capítulo, definidos com o intuito de padronizar os resultados, são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros fixados do capítulo 5.

Quantidade	Parâmetro Fixo	Caracterização
1	Tipo de material	Concreto
1	Tipo de cimento	CPV-ARI
1	Relação água/aglomerante (a/agl)	0,45
1	Consistência (slump)	10±2 cm

Fonte: Autoria própria (2020).

O material escolhido como objeto de estudo do presente capítulo é o concreto. Assim como no capítulo 4, o CPV-ARI foi escolhido com o intuito de evitar as interferências nas análises das composições contendo adições pozolânicas, visto que é o cimento comercial nacional com menor teor de adições minerais. A fixação da relação a/agl tem como objetivo padronizar a quantidade de água disponível para as reações de hidratação e pozolânicas.

As variáveis independentes do presente estudo são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Variáveis independentes do capítulo 5.

Quantidade	Variável	Caracterização
2	Adição pozolânica	Sílica ativa (SA)
		Sílica de casca de arroz (SCA)
2	Teor de substituição	Substituição parcial de 10 e 15% em relação ao peso total de aglomerante
2	Tipo de contaminante	Cloreto de sódio (NaCl)
		Cloreto de Potássio (KCl)
3	Idades de análise	28, 56, 84

Fonte: Autoria própria (2020).

A influência da incorporação da adição pozolânica no concreto foi analisada considerando dois tipos de adição (sílica ativa e sílica de casca de arroz) e dois teores

de substituição parcial em relação ao peso total do cimento (10 e 15%). Os ensaios foram realizados até 84 dias de idade, sendo escolhidas idades intermediárias para o acompanhamento das mudanças ao longo do tempo.

Com o intuito de avaliar a interação do ambiente da indústria de fertilizantes com as estruturas de concreto, foi realizado o estudo da difusão e migração de íons cloreto, proveniente do cloreto de potássio (KCl), pelas diferentes composições. Adicionalmente, foi realizado um estudo comparativo considerando a ação do cloreto de sódio (NaCl), visto que é a fonte de cloretos mais abordada na literatura.

As variáveis dependentes são aquelas influenciadas pelas variáveis independentes, sendo também conhecidas como variáveis de resposta. As variáveis dependentes deste capítulo são listadas a seguir:

- Resistência à compressão;
- Absorção de água por imersão;
- Absorção de água por sucção capilar;
- Coeficiente de migração dos íons cloreto;
- Coeficiente de difusão de íons cloreto.

5.2.1 Materiais

O cimento utilizado na composição do concreto foi o CP V – ARI com caracterização química e física descrita no item 3.1. Analogamente, as características físicas e químicas das adições pozolânicas são descritas no item 3.2. Cabe ressaltar que a sílica ativa (SA) foi utilizada no estado natural, visto que através do estudo realizado no Capítulo 4, não foi possível observar a eficiência do moinho de bolas enquanto agente de dispersão físico das partículas deste material.

O agregado miúdo utilizado foi uma areia natural de quartzo e como agregado graúdo foi utilizada uma brita basáltica, a caracterização destes materiais encontra-se nos itens 3.3 e 3.4, respectivamente. O produto MC-PowerFlow 3100 foi utilizado como aditivo superplastificante, sendo sua dosagem recomendada entre 0,2 a 5,0% em relação a massa de cimento (item 3.5).

A indústria de fertilizantes compreende a produção e o armazenamento de produtos químicos, incluindo o cloreto de potássio, sendo considerada um ambiente

com classe de agressividade IV (muito forte) pela NBR 6118 (2014). Segundo a normatização brasileira, estruturas em concreto armado submetidas a esta classe de agressividade devem ser confeccionadas com relação água/aglomerante (a/agl), em massa, menor ou igual a 0,45 e resistência à compressão maior ou igual a 40 MPa. De maneira semelhante, a norma britânica BS 8500-1 (2006) estabelece uma relação a/agl máxima de 0,45, classe C40 e consumo de cimento maior ou igual a 360 kg/m³ para elementos estruturais com vida útil de pelo menos 50 anos, sujeitos a corrosão induzida por cloretos devido a exposição a cloretos não provenientes da água do mar. O Instituto Americano de Concreto (ACI), recomenda, através da ACI 318 (2014), uma relação a/agl máxima de 0,40 e resistência à compressão mínima de 50 MPa para concretos expostos a umidade e fontes externas de cloretos, sendo correspondente às recomendações da BS 8500-1 (2006) para elementos estruturais com vida útil superior a 100 anos.

Dessa maneira, o concreto utilizado no presente estudo foi produzido seguindo as recomendações brasileira e britânica, com traço 1:1,90:2,47, relação a/agl igual a 0,45 e consumo de cimento de 416 kg/m³. A Tabela 5.3 mostra a proporção de materiais utilizados para a produção das diferentes composições de concreto. Como a relação a/agl foi mantida constante, o teor de aditivo superplastificante foi determinado empiricamente para se obter um índice de consistência pelo abatimento do tronco de cone na faixa de 10±2 mm (NBR NM 67, 1998).

Tabela 5.3 – Proporção de materiais utilizados na mistura do concreto (em massa).

Série	Agl. (gr)	Cimento (gr)	Adição pozzolânica (gr)	Agregado miúdo (gr)	Agregado gráudo (gr)	a/agl	Aditivo (%)
REF		1000	0				0,20
SA-10		900	100				0,54
SA-15	1000	850	150	1900	2470	0,45	0,54
SCA – 10		900	100				0,47
SCA - 15		850	150				0,40

Fonte: Autoria própria (2020).

5.2.2 Mistura e moldagem dos corpos de prova

Para a realização dos ensaios do presente capítulo foram empregados corpos de prova cilíndricos com dimensões (Ø10x20) cm para a determinação da resistência

à compressão. Os ensaios destinados a investigar a profundidade de penetração de cloretos foram conduzidos em fatias cilíndricas de concreto ($\varnothing 10 \times 5$) cm, obtidas através do corte dos corpos de prova cilíndricos com dimensões ($\varnothing 10 \times 20$) cm (Figura 5.1a).

A ASTM 1202 (2019), referente ao método de ensaio para determinação da resistência do concreto ao ingresso de íons cloreto define a extração de uma amostra por corpo de prova de cilíndrico. Porém, Medeiros, Hoppe Filho e Helene (2009) verificaram que é possível realizar a extração de três amostras em um mesmo corpo de prova cilíndrico, sem que haja interferência estatisticamente significativa nos resultados obtidos ao final do ensaio.

O estudo da porosidade aparente através do índice de vazios, bem como a absorção de água por imersão e a absorção por sucção capilar foram determinadas utilizando corpos de prova cilíndricos de concreto com dimensões ($\varnothing 10 \times 10$) cm. Tais corpos de prova foram moldados em formas de cilíndricas para concreto com dimensões de ($\varnothing 10 \times 20$) cm com o auxílio de uma base cilíndrica de isopor com densidade D50 e dimensões ($\varnothing 10 \times 10$) cm, como mostra a Figura 5.1b.

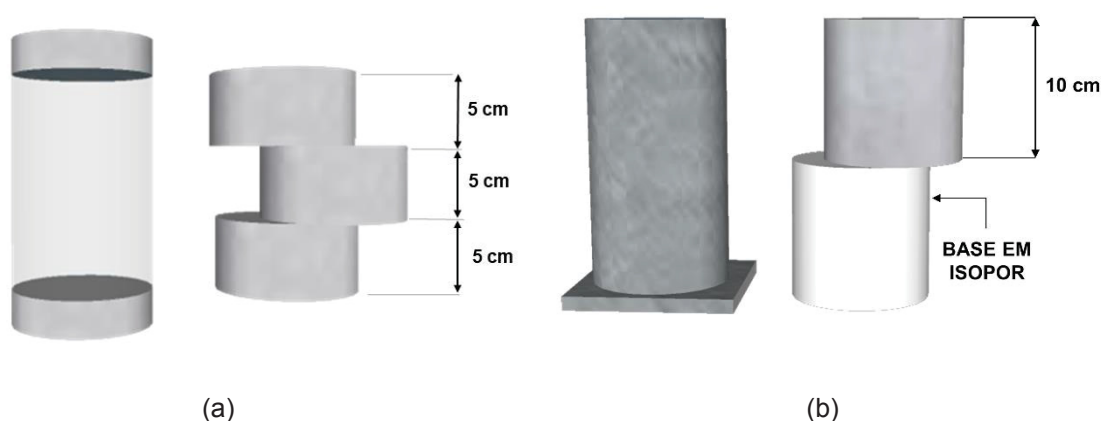


Figura 5.1 – Corpos de prova utilizados nos ensaios. (a) Penetração e difusão de íons cloreto; (b) Índice de vazios, absorção de água por imersão e absorção de água por sucção capilar.

Fonte: Autoria própria (2020).

A mistura do concreto foi realizada em betoneira seguindo o procedimento indicado pela ASTM C192/C192M (2018), sendo o adensamento realizado de forma mecânica, em mesa vibratória por 15 segundos, e a superfície exposta ao ambiente coberta com um filme plástico. Passadas 24 horas da moldagem, os corpos de prova cilíndricos ($\varnothing 10 \times 20$) cm e ($\varnothing 10 \times 10$) cm foram retirados das formas e dispostos em câmara úmida ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e 95% UR) até as idades de análise.

5.2.3 Métodos de ensaio do estudo em concreto

A estrutura capilar dos materiais porosos constitui o meio de ingresso dos agentes agressivos, não sendo diferente com o concreto. Diversas são as variáveis que afetam a formação dessas estruturas no concreto, sendo o tipo e o teor de adição uma delas. Tendo em vista os principais mecanismos de transporte de cloretos no concreto (difusão e absorção) e as diferentes composições utilizadas no presente estudo, foram realizados ensaios com o intuito de caracterizar os concretos no que diz respeito a estrutura porosa, frente à entrada de água e cloretos.

Um resumo das técnicas aplicadas ao longo do estudo, com suas respectivas idades de análise, é apresentado na Figura 5.2.

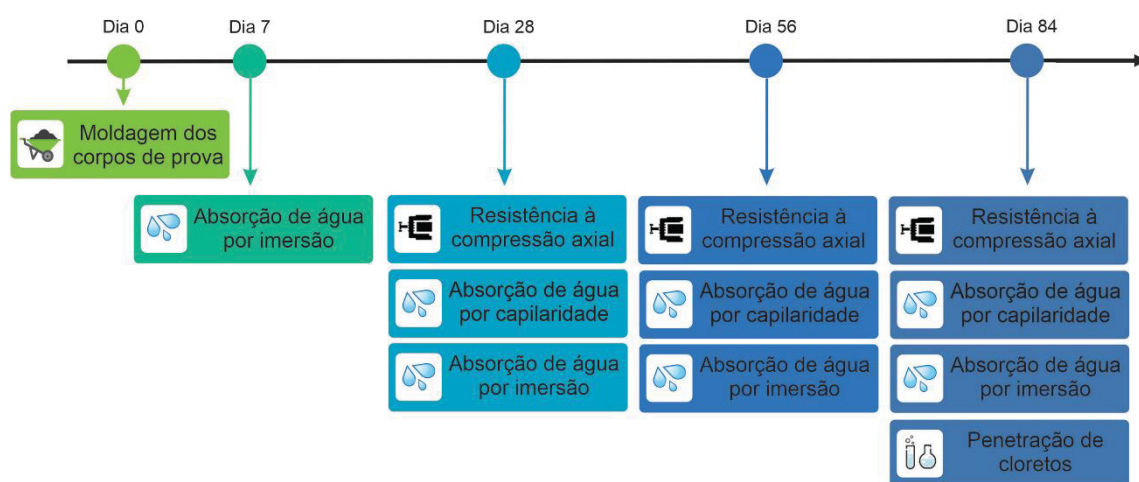


Figura 5.2 – Ensaios realizados nos corpos de prova em concreto.
Fonte: Autoria própria (2020).

a) Resistência à compressão axial

Os concretos moldados tiveram a resistência à compressão determinada seguindo o prescrito pela NBR 5739 (2018). Para tanto, uma série de três corpos de prova cilíndricos, dimensões ($\varnothing 10 \times 20$) cm, foi moldada para cada idade de ensaio, totalizando 9 corpos de prova por composição de mistura, como indicado na Tabela 5.4. O ensaio foi realizado na condição saturado com superfície seca nas idades de 28, 56 e 84 dias.

Tabela 5.4 – Número de corpos de prova cilíndricos (10x20) cm para determinação da resistência à compressão

Série	Número de idades	Número de repetições	Total de CPs cilíndricos (10x20) cm
REF	3	3	9
SA-10	3	3	9
SA-15	3	3	9
SCA-10	3	3	9
SCA-15	3	3	9

Fonte: Autoria própria (2020).

b) Absorção de água por imersão e porosidade aparente

O procedimento de ensaio para determinação da absorção de água por imersão e porosidade aparente foi realizado em corpos de prova cilíndricos com dimensões ($\varnothing 10 \times 10$) cm, a Tabela 5.5 indica a quantidade de corpos de prova destinados a tais ensaios. Por se tratar de ensaios não destrutivos, as mesmas amostras foram utilizadas ao longo do estudo.

Tabela 5.5 – Número de corpos de prova cilíndricos (10x10) cm para avaliação dos mecanismos de transporte de água.

Série	Número de idades	Número de repetições	Total de CPs cilíndricos (10x20) cm
REF	4	3	3
SA-10	4	3	3
SA-15	4	3	3
SCA-10	4	3	3
SCA-15	4	3	3

Fonte: Autoria própria (2020).

Aos 7, 28, 56 e 84 dias, os corpos de prova foram retirados da condição de cura e imersos em água saturada com cal por 24 horas, com o intuito de se garantir a sua completa saturação. Após este período, as amostras foram pesadas na condição saturada superfície seca e na condição imersa, com o auxílio de uma balança hidrostática. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 60°C até a constância de massa (aproximadamente 96 horas). A massa seca foi obtida após o resfriamento, realizado em dessecador com o auxílio de uma bomba a vácuo por 30

minutos. De maneira semelhante ao realizado no Capítulo 4, a porosidade aparente foi determinada através da Equação (19) e a absorção de água por imersão através da Equação (23).

$$A_{IMERSÃO} = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (23)$$

Sendo: $A_{IMERSÃO}$ – absorção de água por imersão (%);

M_{sat} - massa do corpo de prova saturado (g);

M_s - massa do corpo de prova seco em estufa (g).

c) Absorção de água por capilaridade

O ensaio para determinação da absorção de água por sucção capilar foi conduzido conforme indicado pela NBR 9779 (2012b) nos mesmos corpos de prova utilizados para a determinação da absorção de água por imersão. Na idades de análise (28, 56 e 84 dias), os corpos de prova, previamente secos como indicado no item b), foram parcialmente imersos em água, de modo que o nível de água permanecesse constantemente a (5 ± 1) mm da face inferior.

A massa dos corpos de prova foi determinada após 72 horas de contato com a água e a absorção de água por sucção capilar calculada por meio da Equação (24).

$$A_{CAP.} = \frac{A - B}{S} \quad (24)$$

Sendo: $A_{CAP.}$ – absorção de água por capilaridade (g/cm²);

A – massa do corpo de prova em contato com a água após um período de 72 horas (g);

B – massa do corpo de prova seco, após resfriamento até temperatura ambiente (g);

S – área da seção transversal (cm²).

Adicionalmente, foram calculados os valores de absorvidade para cada composição de concreto, conforme Equação (25). A absorvidade (S) é um parâmetro

utilizado para a classificação do concreto em relação a sua qualidade, relacionado a difusividade hidráulica do concreto. Tal parâmetro é fundamental, visto que a sucção capilar é um importante mecanismo de transporte relacionado ao ingresso de cloretos no concreto.

$$S = \frac{V_{\text{água}}}{A\sqrt{t}} \quad (25)$$

Sendo: S - absortividade ($\text{mm/h}^{1/2} = \text{kg/m}^2\text{h}^{1/2}$);

$V_{\text{água}}$ - volume de água absorvida pelo corpo de prova, expresso em massa (kg);

A – área da superfície em contato com a água (m^2)

t – tempo de contato com a água (h)

A Tabela 5.6 mostra o critério de avaliação da qualidade do concreto de acordo com a absortividade (S).

Tabela 5.6 – Critério de avaliação da qualidade do concreto de acordo com a absortividade.

Absortividade ($\text{mm/h}^{1/2}$)	Qualidade do concreto
< 6,0	Excelente
6,0 – 10,0	Boa
-	Normal
10,0 – 15,0	Pobre
> 15,0	Muito pobre

Fonte: BJEGOVIC et al. (2015).

d) Penetração de cloretos através dos mecanismos de difusão e migração

A análise da penetração de cloretos foi realizada após 84 dias de cura em câmara úmida, visto que as adições pozolânicas alteram a cinética das reações de hidratação, demandando um maior tempo para sua consolidação (BAGHERI; ZANGANEH, 2012; LIU et al., 2017). Para tal, foram utilizados dois ensaios distintos, o ensaio de difusão natural e a migração de cloretos, ambos no estado não

estacionário. A Tabela 5.7 indica a quantidade de amostras utilizadas para a realização de cada ensaio.

Tabela 5.7 – Número de corpos de prova para avaliação da penetração de cloretos.

Série	Número de idades	Número de repetições (difusão)	Número de repetições (migração)	Total de CPs cilíndricos (10x20) cm
REF	1	3	3	2
SA-10	1	3	3	2
SA-15	1	3	3	2
SCA-10	1	3	3	2
SCA-15	1	3	3	2

Fonte: Autoria própria (2020).

Após o período de cura em câmara úmida, as fatias de concreto foram preparadas de forma a garantir a penetração unidirecional dos íons cloreto, sendo realizada: (a) a retirada dos corpos de prova da cura úmida; (b) a secagem superficial com um jato de ar quente; (c) o revestimento das laterais e do fundo com uma manta asfáltica adesiva para o ensaio de difusão e apenas das laterais para o ensaio de migração (Figura 5.3).



Figura 5.3 – Corpo de prova preparado para ensaio de difusão e migração de cloretos.

Fonte: Autoria própria (2020).

Migração de cloretos

O ensaio de migração de cloretos foi realizado tendo como referência o método preconizado pela ASTM C1202 (2019), também conhecido como método de migração acelerado. Aos 84 dias de cura, as fatias de concreto foram retiradas da cura úmida e submetidas a saturação com o auxílio de uma bomba a vácuo, como mostra a Figura

5.4a. O procedimento consistiu na disposição das amostras em dissecador, de forma a se manter as faces expostas, com posterior realização de vácuo durante 3 horas. Após tal período, o dissecador foi preenchido com água deionizada, tendo as amostras permanecidas submersas durante o período de 18 ± 2 horas.

Posterior ao período de saturação, foram montadas as células de migração para realização do experimento, como mostra a Figura 5.4b. A cada fatia de concreto foram acoplados dois moldes em acrílico, com capacidade volumétrica igual a 280 dm^3 , contendo, em seu interior, um eletrodo de cobre ligado a cabos elétricos para a aplicação da diferença de potencial. De modo a garantir a estanqueidade da célula de migração, a junção das amostras em concreto com os moldes foi vedada com o auxílio de um adesivo de poliuretano, respeitando-se o tempo necessário para sua completa secagem (24 horas).

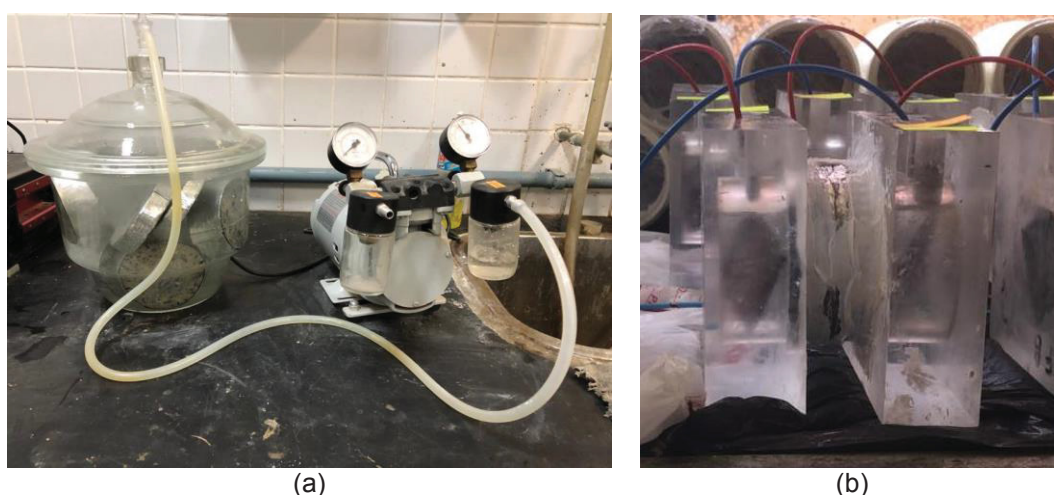


Figura 5.4 – Ensaio de migração de cloretos. (a) Saturação à vácuo; (b) Célula de migração.
Fonte: Autoria própria (2020).

Com o intuito de evitar a interação das amostras com o ambiente externo a célula, durante o período de secagem do adesivo, os orifícios dos moldes de acrílico foram vedados com o auxílio de uma fita adesiva. Passando-se as 24 horas necessárias, os moldes foram preenchidos com água deionizada para verificar possíveis vazamentos, sendo mantidos nessa condição por outras 24 horas, visando a manutenção da saturação das amostras.

Ao final deste procedimento, as células de migração foram preenchidas com duas soluções distintas, uma solução salina e uma solução de caráter básico. O teor de contaminação por cloretos foi definido com o intuito de manter o teor de cloretos

constante tanto na exposição ao cloreto de potássio (KCl) quanto ao cloreto de sódio (NaCl). Dessa maneira, seguindo a concentração da solução de cloretos indicada pela ASTM C1202 (2019) para o cloreto de sódio (NaCl), foi possível determinar o teor de contaminação equivalente aos íons cloreto através da Equação (26).

$$Cl^{-} = \left(\frac{MA_{Cl}}{MM_{NaCl}} \right) \times NaCl = 0,607 \times NaCl \quad (26)$$

Sendo: $NaCl$ – teor de cloreto de sódio (%);

MA_{Cl} – massa atômica do cloro (35,5 g/mol);

MM_{NaCl} – massa molar do cloreto de sódio (58,44 g/mol);

Cl^{-} – teor de cloreto (%).

Logo, tem-se que o teor de cloretos equivalente a contaminação de 3,00% de cloreto de sódio (NaCl) em massa é igual a 1,82%. Considerando este teor de contaminação e o teor de cloretos disponível no cloreto de potássio (KCl), foi estabelecido o fator estequiométrico entre os dois compostos para que a quantidade de cloretos fosse igual em ambas as condições de contaminação (Equação (27)).

$$KCl = \left(\frac{MM_{KCl}}{MA_{Cl}} \right) \times Cl^{-} = 2,098 \times Cl^{-} \quad (27)$$

Sendo: KCl – teor de cloreto de potássio (%);

MA_{Cl} – massa atômica do cloro (35,5 g/mol);

MM_{KCl} – massa molar do cloreto de potássio (74,5 g/mol);

Cl^{-} – teor de cloreto (%).

Dessa maneira, o teor de contaminação para o KCl é igual a 3,82% em massa.

A segunda solução preconizada pela norma americana consiste em uma solução alcalina de 0,3 N de hidróxido de sódio Na(OH) para o ensaio utilizando NaCl, logo, de maneira análoga ao realizado para o teor de cloretos, optou-se por manter a proporção de íons (OH^{-}) constante, sendo confeccionada uma solução 0,42 N K(OH) para a utilização em conjunto com o KCl. Cabe ressaltar que todas as soluções foram

preparadas com água destilada, de modo que não houvesse a interferência de íons externos aos já designados no ensaio.

Com as soluções em contato com os corpos de prova, os cabos foram conectados a uma fonte de energia, mantendo-se uma tensão constante de $12 \pm 0,2$ V, como realizado por Andrade e Buják (2013) e Castellote, Andrade e Alonso (2002) (Figura 5.5). Tendo iniciado a aplicação da diferença de potencial nas amostras, foram realizadas leituras periódicas da temperatura e da corrente elétrica no ânodo, com o auxílio de um multímetro e de um termômetro. As leituras foram registradas a cada 60 minutos durante as primeiras 12 horas do ensaio, sendo realizado, em subsequência, um intervalo de 12 horas, correspondente ao período da noite. Ao retomar as medições, as leituras foram espaçadas em 120 minutos até a finalização do ensaio, totalizando 30 horas.

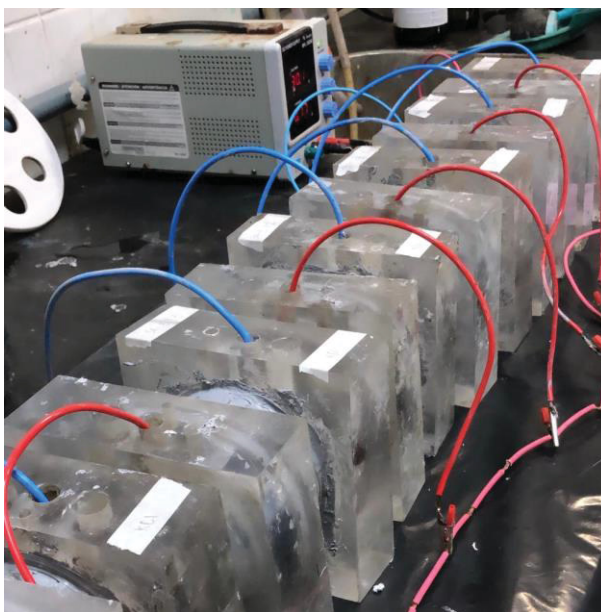


Figura 5.5 – Ligação das células de migração a uma fonte de energia com tensão constante.
Fonte: Autoria própria (2020).

Por fim, a corrente total que passa nas amostras é calculada a partir da Equação (28).

$$Q = 900 \times (I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_{1740} + 2I_{1770} + 2I_{1800}) \quad (28)$$

Decorridas as 30 horas do procedimento adotado, as células de migração foram desmontadas e as fatias de concreto fraturadas com o auxílio de uma prensa no

sentido perpendicular a face de exposição às soluções químicas presentes nas células. Posteriormente, a profundidade da penetração de cloretos livres foi determinada através da aspersão da solução aquosa de AgNO_3 0,1 mol/L, utilizando o mesmo método empregado nas amostras do ensaio de difusão.

Em posse de tais resultados, o cálculo do coeficiente de migração no estado não estacionário foi realizado para cada amostra conforme indicado pelo NT BUILD 492 (1999), utilizando as Equações (29) a (31), sendo considerado o valor médio como característico da composição.

$$M_{SN} = \frac{RT}{zFE} \times \frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \quad (29)$$

$$E = \frac{U - 2}{L} \quad (30)$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE}} \times \text{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right) \quad (31)$$

Sendo: M_{SN} – coeficiente de migração no estado não estacionário (m^2/s);

z – valor absoluto de valência do íon (para cloretos = 1);

F – constante de Faraday (96,5 J/(V x mol));

R – constante de gases (8,31 J/(mol x K));

U – valor absoluto da voltagem aplicada (V);

T – média das temperaturas lidas na solução anódica (K);

L – espessura do corpo de prova (m);

x_d – valor médio da penetração de cloretos (m);

t – duração do ensaio (s);

erf^{-1} – função do erro de Gauss;

c_d – concentração de cloretos referente ao ponto de viragem do indicador colorimétrico (igual a 0,07 N para concretos sem adição);

c_0 – concentração de cloretos da solução catódica (aproximadamente 0,5 N).

Difusão de cloretos

A difusão de cloretos sem a aplicação de diferença de potencial ou gradiente de pressão hidráulica foi realizado em fatias de concreto com dimensões ($\varnothing 10 \times 5$) cm. Após a preparação, os corpos de prova foram imersos em água saturada com cal durante 24 horas, afim de se garantir a completa saturação das amostras.

As condições de exposição aos contaminantes seguiram o preconizado pela ASTM C1556 (2016). Para tal, as amostras foram divididas em duas séries: uma imersa em uma solução aquosa de NaCl (165 ± 1 gr por L de solução) e a outra imersa em uma solução aquosa de KCl. A concentração desta última solução foi determinada mantendo-se constante o teor de cloretos, tendo como resultado uma concentração de $210,1 \pm 1$ gr por litro de solução.

As amostras cilíndricas foram dispostas em um recipiente plástico, respeitando a proporção de 1 L de solução contaminante por amostra. Os recipientes permaneceram lacrados durante todo o período de tempo do estudo, com o intuito de evitar a evaporação da água e a consequente alteração da concentração da solução contaminante.

Ao final de 84 dias de exposição, as fatias de concreto foram retiradas do contato com a solução contaminante e rompidas no sentido perpendicular à superfície de exposição com o auxílio de uma prensa. Uma solução aquosa de AgNO_3 0,1 M foi aspergida na superfície recém fraturada, sendo possível identificar a profundidade de penetração de cloreto no concreto – a reação produz o cloreto de prata (AgCl), um precipitado com coloração esbranquiçada, como mostra a Figura 5.6a.



Figura 5.6 – Indicação da presença de cloretos (a); Gabarito de medida da profundidade de penetração de cloretos (b).

Fonte: Autoria própria (2020).

A profundidade de penetração dos cloretos foi determinada através da realização de 7 medições, igualmente espaçadas, na região esbranquiçada, correspondente a região contendo cloretos livres ou solúveis em água (Figura 5.6b). Em posse da profundidade de penetração dos cloretos, o coeficiente de difusão no estado “natural” no concreto foi determinado para cada amostra através da aplicação da segunda lei de Fick (difusão no estado não estacionário), conforme descrito na Equação (9).

A Tabela 5.8 mostra o critério de avaliação do concreto quanto a resistência à penetração de cloreto, de acordo com o coeficiente de difusão no estado não estacionário (D_{NS}).

Tabela 5.8 – Critério de avaliação da resistência de penetração aos cloretos em função do coeficiente de difusão no estado estacionário)

D_{NS} (10^{-12} m ² /s)	Qualidade do concreto
< 2,5	Extremamente alta
2,5 – 5,0	Muito Alta
5,0 – 10,0	Alta
10,0 – 15,0	Moderada
> 15,0	Baixa

Fonte: Adaptado de GJØRV (2009) *apud* CELIK et al. (2015).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão estão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios referentes ao programa experimental proposto no Capítulo 5.

5.3.1 Resistência à compressão axial

Os valores de resistência à compressão axial ao longo do tempo, apresentados pelas diferentes composições da matriz cimentícia em concretos, são mostrados na Figura 5.7. Aplicando-se o método de análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 5% para os resultados obtidos, foi possível comprovar a influência dos diferentes traços e idades nos valores de resistência à compressão, porém, não há uma diferença estatisticamente significativa entre as interações dos

dois fatores (Tabela 5.9). De forma complementar, realizou-se a análise múltipla de médias, utilizando o teste de Tukey com o mesmo nível de significância, detalhado no Apêndice D.

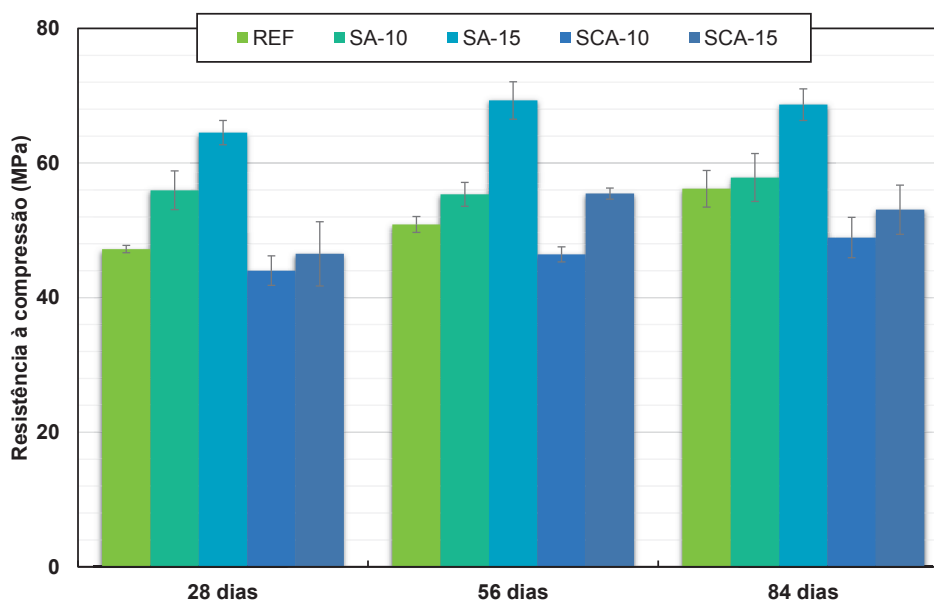


Figura 5.7 – Resistência à compressão axial dos concretos ao longo do tempo.
Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 5.9 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do ensaio de resistência à compressão axial dos concretos (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	2315,56	4	578,89	26,59	2,60
Entre idades	186,36	2	93,18	4,28	3,22
Interações	155,43	8	19,43	0,89	2,17
Erro	653,06	30	21,77	$F > F_{TABELADO} \rightarrow$ Há diferença entre os traços e as idades $F < F_{TABELADO} \rightarrow$ Não há diferença as interações	
Total	3310,42	44			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

A resistência à compressão axial do concreto sem adição mineral (REF) permaneceu estatisticamente inalterada ao longo do tempo, sendo a elevada resistência nas primeiras idades condizente com a especificação do cimento CPV ARI. De maneira semelhante, a resistência à compressão axial das séries contendo SA e SCA (SA-10, SA-15, SCA10 e SCA-15) não apresentaram rejeição a hipótese nula quando analisadas ao longo do tempo, indicando a semelhança estatística dos valores.

A presença de SA nos teores de 10 e 15% promoveram uma superioridade na resistência à compressão axial do concreto quando comparadas com a série REF aos 84 dias, sendo este aumento igual a 3,0% e 22,2%, respectivamente. Tal comportamento é observado em diversos estudos, sendo atribuído ao aumento da formação de hidratos provenientes das reações pozolânicas associado ao efeito físico do material na matriz cimentícia (GINER et al., 2011; KHODABAKHSHIAN et al., 2018; MEDEIROS; RAISDORFER; HOPPE FILHO, 2017; SADRMOMTAZI; TAHMOURESI; SARADAR, 2018; WANG, 2013). Porém, sob o ponto de vista estatístico, o aumento da série SA-15 só é considerado significativo ao se alterar o nível de significância do teste de Tukey de 5% para 15%, como indicado no Apêndice D.

Adicionalmente, é possível observar uma aderência dos dados a uma tendência linear de comportamento ($R^2 = 0,69$), como mostra a Figura 5.8a, sendo a resistência à compressão axial maior quanto maior o teor de SA incorporado ao concreto. Meddah et al. (2018) observaram o aumento da resistência à compressão de concretos com diferentes relações a/agl, promovidos pela incorporação de diferentes teores de SA, em diferentes idades de hidratação. Segundo os autores, de maneira geral, para uma dada quantidade de água, o incremento da quantidade de material pozolânico na composição do concreto promove um aumento na sua resistência à compressão axial.

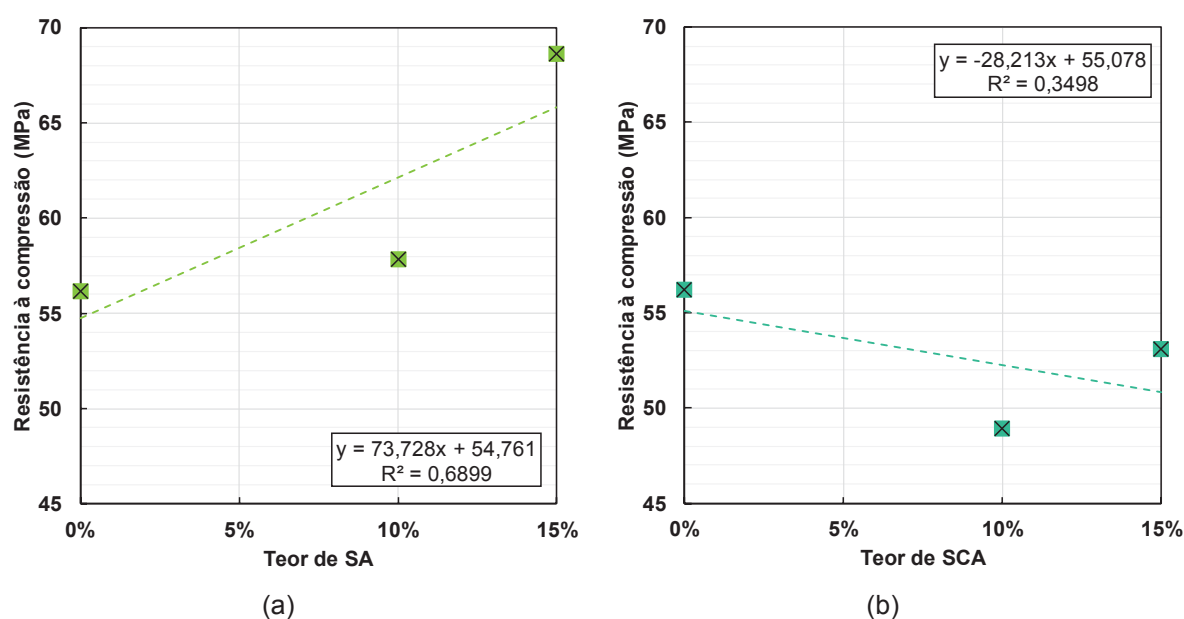


Figura 5.8 – Influência do teor de adição mineral na resistência à compressão do concreto ao final de 84 dias de cura úmida. SA (a); SCA (b).

Fonte: Autoria própria (2020).

Ao contrário do comportamento observado pelas séries contendo SA, a resistência à compressão axial das séries contendo SCA, nos teores de 10 e 15%, apresentaram menor resistência à compressão em relação a série REF. O menor teor de substituição (10%) promoveu uma redução de 12,9%, sendo esta maior do que a redução promovida pela incorporação de 15% de SCA (5,6%). Dessa maneira, não é possível identificar uma tendência de comportamento, como mostra a Figura 5.8b.

Os menores valores de resistência à compressão dos concretos com SCA são atribuídos a presença de uma menor quantidade de cimento na matriz cimentícia aliada a uma lenta reatividade da adição. Segundo Zhang e Malhotra (1996), Sadrmomtazi et al. (2012) e Prasittisopin e Trejo (2017) a resistência à compressão de concretos, com relações a/agl distintas e contendo de 10% a 20% de SCA, apresentaram valores menores do que a resistência à compressão axial dos respectivos traços sem adição mineral nas análises realizadas até 150 dias de hidratação. Porém, Madandoust et al. (2011) observaram que o desenvolvimento da atividade pozolânica ao longo do tempo promoveu a superioridade de tal parâmetro em relação ao traço sem adição após 270 dias de cura.

Apesar das diferenças observadas e expostas nos parágrafos acima, sob o ponto de vista estatístico, tanto as séries contendo SA como as séries contendo SCA não apresentaram rejeição da hipótese nula quando comparadas a séries REF ao final do período de análise ao considerar 95% de confiabilidade. Porém, diminuindo a significância da análise estatística para 15%, é possível identificar a superioridade da série SA-15 em relação a série REF e a utilização de SCA na mesma proporção.

A superioridade da série SA-15 é observada também a partir da resistência característica à compressão (f_{ck}) das composições aos 28 dias de hidratação, como mostra a Tabela 5.10, sendo possível comprovar a influência das diferentes composições através da análise de variância (ANOVA One-way) com 5% de significância (Tabela 5.11). Adicionalmente, através da análise múltipla de médias pelo teste de Tukey, com mesmo nível de confiança, é possível identificar a superioridade da série SA-15 em relação a série em relação as série REF e SCA-15, tendo apresentado um aumento de 30,3% e 80,9% na resistência característica à compressão, respectivamente. As demais séries mostraram-se estatisticamente semelhantes, não sendo possível observar a contribuição da adição pozolânica em relação a resistência característica à compressão aos 28 dias.

Tabela 5.10 – Resistência característica à compressão das composições aos 28 dias.

	Amostra	REF	SA-10	SA-15	SCA-10	SCA-15
Resistência à compressão (MPa)	1	48,07	61,49	67,74	47,45	43,39
	2	46,19	53,07	64,30	44,64	55,88
	3	47,40	59,93	61,49	39,96	40,27
Média		47,2	56,0	64,5	44,0	46,5
D. P.		1,0	5,7	3,1	3,8	8,3
fck (MPa)		45,57	48,75	59,39	37,75	32,81

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 5.11 – Tabela ANOVA One-way para análise da resistência característica à compressão aos 28 dias dos concretos (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	1267,70	4	316,92	13,98	3,11
Erro	226,64	10	22,66	F > F_{TABELADO} → Há diferença entre os traços	
Total	1494,35	14			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

5.3.2 Absorção de água por imersão e porosidade aparente

Os dados de porosidade aparente para cada composição nas diferentes idades de análise encontram-se descritos na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Porosidade aparente das amostras em concreto ao longo do tempo.

REF	Idade	P _{APARENTE} (%)	D.P.	SA-10	Idade	P _{APARENTE} (%)	D.P.	SA-15	Idade	P _{APARENTE} (%)	D.P.
	7	3,61	0,05		7	2,96	0,11		7	2,73	0,06
	28	2,50	0,15		28	2,19	0,38		28	2,07	0,14
	56	2,25	0,06		56	1,91	0,17		56	1,53	0,09
	84	2,02	0,03		84	1,83	0,08		84	1,55	0,11

SCA-10	Idade	P _{APARENTE} (%)	D.P.	SCA-15	Idade	P _{APARENTE} (%)	D.P.
	7	3,78	0,11		7	3,46	0,13
	28	2,34	0,11		28	1,93	0,15
	56	2,13	0,12		56	1,55	0,05
	84	1,96	0,13		84	1,34	0,05

Fonte: Autoria própria (2020).

A absorção de água por imersão é um parâmetro diretamente relacionado a porosidade do meio, visto que, na condição saturada, todos os vazios encontram-se preenchidos por água. Dessa maneira, a quantidade de água absorvida em função do tempo de cura das amostras em concreto é apresentada em função das diferentes composições na Figura 5.9.

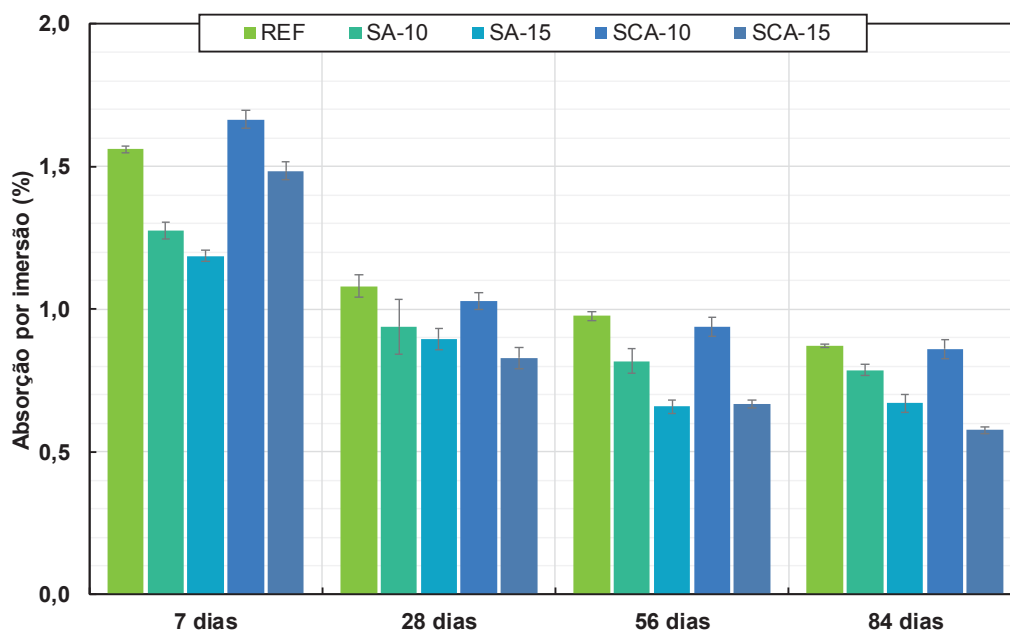


Figura 5.9 – Absorção de água por imersão dos concretos ao longo do tempo de hidratação.
Fonte: Autoria própria (2020).

Aplicando-se o método de análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 5% para os resultados obtidos, foi possível comprovar a influência dos diferentes traços, das idades e da interação entre os dois fatores na absorção de água por imersão e, conseqüentemente, na porosidade aparente dos concretos (Tabela 5.13). De forma complementar, realizou-se a análise múltipla de médias, utilizando o teste de Tukey com o mesmo nível de significância (Apêndice D).

Todas as composições apresentaram uma diminuição estatisticamente significativa na absorção de água ao longo do tempo, sendo a série SCA-15 a que apresentou maior redução percentual, igual a 61,2%, seguida das séries SCA-10 (48,3%), REF (44,1%), SA-15 (43,5%) e SA-10 (38,4%).

Tabela 5.13 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados do ensaio de absorção de água por imersão nos concretos (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	0,78	4	0,20	52,85	2,53
Entre idades	4,30	3	1,43	386,59	2,76
Interações	0,27	12	0,02	6,04	1,92
Erro	0,15	40	0,00	F > F_{TABELADO} → Há diferença entre os fatores e as interações	
Total	5,50	59			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

Ambas as amostras com adição de SA apresentaram um impacto positivo no que tange a diminuição da absorção de água por imersão em todas as idades de análise, tendo a hipótese nula rejeitada ao final de 84 dias de cura úmida quando comparada com a amostra sem adição mineral (REF). Tal comportamento é atribuído a ação da atividade pozolânica, resultando no refinamento dos poros da matriz cimentícia por meio da deposição do CSH secundário e sendo refletido no aumento da resistência mecânica, como observado no item 5.3.1 (JUENGER; SIDDIQUE, 2015). Porém, não foi possível identificar uma tendência de comportamento entre a absorção por imersão e os valores médios de resistência à compressão obtidos para cada composição.

De maneira semelhante, Çakir e Sofyanli (2015), Sadrmomtazi et al. (2012) e Sobhani e Najimi (2013) verificaram a redução da absorção volumétrica de água em concretos contendo SA em diferentes teores de substituição e com diferentes relações a/agl. Adicionalmente, é possível observar uma tendência linear com um forte coeficiente de correlação ($R^2 = 0,92$) entre o teor de substituição de sílica ativa e a absorção de água por imersão do concreto, como mostra a Figura 5.10a. Logo, considerando o traço utilizado no presente estudo, quanto maior o teor de substituição de cimento por SA, maior será a redução na absorção de água por imersão.

A Figura 5.10b apresenta a influência do teor de substituição de cimento por SCA na absorção de água por imersão do concreto. Ao contrário da SA, não há uma boa aderência dos dois parâmetros analisados ao considerar uma tendência linear ($R^2 = 0,60$), visto que a absorção de água por imersão do concreto contendo 10% de SCA é estatisticamente semelhante a absorção de água por imersão do concreto sem adição (REF).

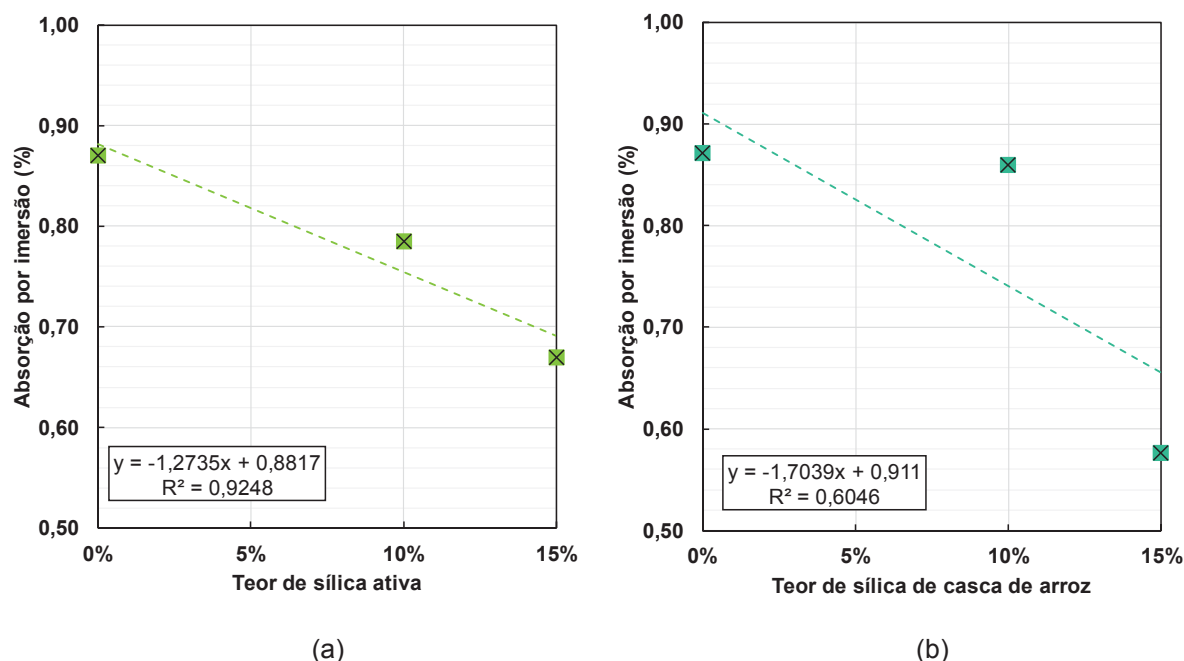


Figura 5.10 – Influência do teor de adição pozolânica sobre a absorção de água por imersão do concreto ao final de 84 dias de cura úmida. SA (a); SCA (b).
Fonte: Autoria própria (2020).

Apesar de apresentarem os maiores percentuais de redução, as amostras contendo SCA apresentaram maior absorção nas primeiras idades de análise quando comparadas a série REF, assim como observado por Givi et al. (2010) e Sadrmomtazi et al. (2012). Os autores observaram ainda a diminuição do teor de absorção ao longo do tempo em concretos contendo SCA em teores superiores a 10%, sendo apontado por Van et al. (2013) a lenta reatividade desta adição pozolânica, quando comparada a SA, como a causa dos comportamentos observados.

De forma complementar, Ramasamy (2012) apontou a influência da utilização de aditivo superplastificante em concretos contendo diferentes teores de SCA (0 - 20%). Segundo o autor, a utilização do aditivo promove uma diminuição da absorção de água após 60 dias de cura em concretos com diferentes relações a/agl (0,43 e 0,35). Em contrapartida, as respectivas séries moldadas sem aditivo apresentaram um aumento na absorção de água na idade de análise.

5.3.3 Absorção de água por capilaridade

A quantidade de água absorvida por cada composição, em função das forças capilares, para as diferentes idades de análise é apresentada na Tabela 5.14, sendo

possível observar uma redução na absorção por capilaridade de todas as composições com o avanço da idade de hidratação.

Tabela 5.14 – Absorção de água por capilaridade das amostras em concreto ao longo do tempo.

REF	Idade	A _{CAP.} (g/cm ²)	D.P.	SA-10	Idade	A _{CAP.} (g/cm ²)	D.P.	SA-15	Idade	A _{CAP.} (g/cm ²)	D.P.
	28	0,075	0,004		28	0,075	0,068		28	0,075	0,062
	56	0,060	0,007		56	0,060	0,067		56	0,060	0,065
	84	0,049	0,002		84	0,049	0,056		84	0,049	0,057

SCA-10	Idade	A _{CAP.} (g/cm ²)	D.P.	SCA-15	Idade	A _{CAP.} (g/cm ²)	D.P.
	28	0,054	0,064		28	0,044	0,052
	56	0,033	0,039		56	0,033	0,028
	84	0,043	0,050		84	0,043	0,004

Fonte: Autoria própria (2020).

A velocidade de absorção de água é um parâmetro importante a ser considerado para a estimativa da vida útil das estruturas em concreto e, sua consequente prolongação. Com o intuito de se avaliar a qualidade das composições em estudo neste capítulo em relação a difusividade hidráulica, a absorvidade foi determinada para as diferentes idades de análise e apresentada pela Figura 5.11. Considerando os resultados obtidos, todos os concretos são classificados como sendo de excelente qualidade em relação ao critério de classificação indicado por Bjegovic (2015) e apresentado no item 5.2.3 c).

A influência dos diferentes traços, das idades e da interação entre os dois fatores na absorção de água por imersão foi verificada por meio do método de análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 5%, como mostra a Tabela 5.15. O detalhamento da análise múltipla de médias, utilizando o teste de Tukey, com o mesmo nível de significância encontra-se no Apêndice D.

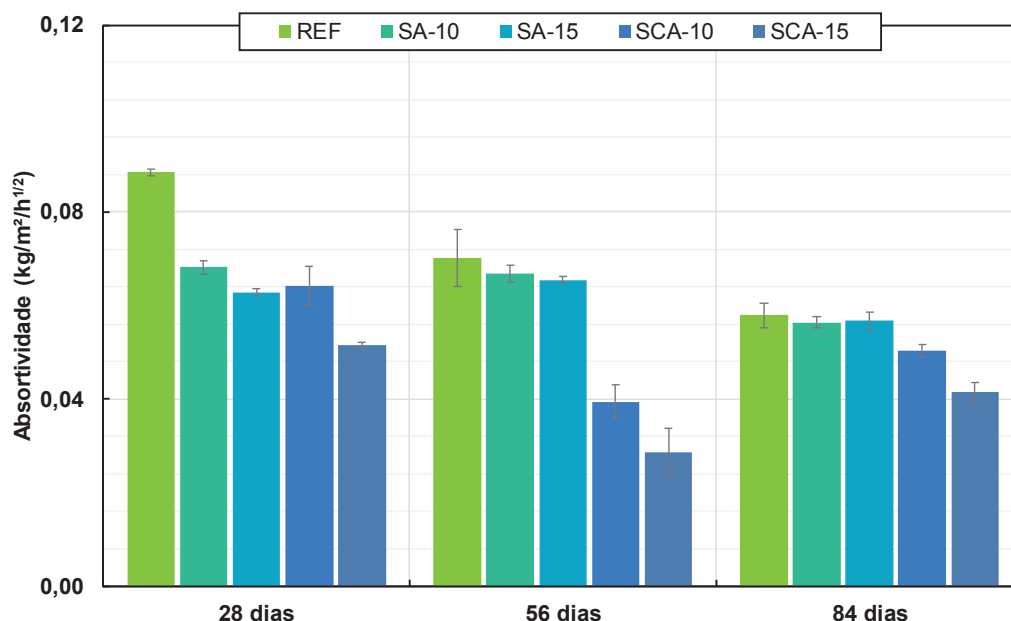


Figura 5.11 – Absortividade dos concretos ao longo do tempo de hidratação.
Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 5.15 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados de absorptividade do concreto (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	0,0054	4	0,0013	60,47	2,59
Entre idades	0,0019	2	9,58E-4	42,73	3,21
Interações	0,0016	8	2,018E-4	9,05	2,16
Erro	6,69E-4	30	2,23E-5	F > F_{TABELADO} → Há diferença entre os fatores e as interações	
Total	0,0096	44			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

Considerando as diferentes idades de hidratação, as composições cimentícias apresentaram uma diminuição na absorptividade ao longo do tempo, como apontado também por Çakir e Sofyanli (2015) e Elahi et al. (2010). Mesmo não havendo incorporação de adição mineral, a série REF apresentou maior taxa de redução, igual a 35%, sendo tal comportamento explicado pela contínua hidratação do cimento. As séries SA-10, SA-15, SCA-10 e SCA-15 apresentaram uma redução de 17%, 10%, 21% e 20%, respectivamente.

A Figura 5.12 mostra a influência do teor de adição na redução percentual da absorptividade do concreto. Para ambas as adições é observada uma tendência linear com forte coeficiente de correlação, igual a 0,99 (Figura 5.12a) e 0,95 (Figura 5.12b) para a incorporação de SA e SCA, respectivamente. Dessa maneira, quanto maior o

teor de adição mineral, maior a redução da velocidade de absorção de água por capilaridade no concreto.

De maneira geral, é possível identificar a diminuição da absorvidade em concretos contendo adições minerais em uma dada idade de análise. O refinamento da matriz cimentícia, promovido pela formação de produtos secundários e pela ação do efeito filer, é um mecanismo consolidado na literatura como sendo característico da incorporação destes materiais (KHAN; SIDDIQUE, 2011).

Como esperado, a série REF apresentou a maior absorção por capilaridade em todas as idades. De maneira semelhante, Otieno, Ikotun e Ballim (2020) verificaram, para diferentes relações a/agl, a menor velocidade de absorção de água em concretos contendo 10% de SA quando comparados ao mesmo traço sem adição mineral. Porém, ao final do período de análise do presente estudo (84 dias), não há rejeição da hipótese nula ao realizar a comparação entre as séries contendo SA e a série REF, sendo os valores de absorvidade considerados estatisticamente semelhantes.

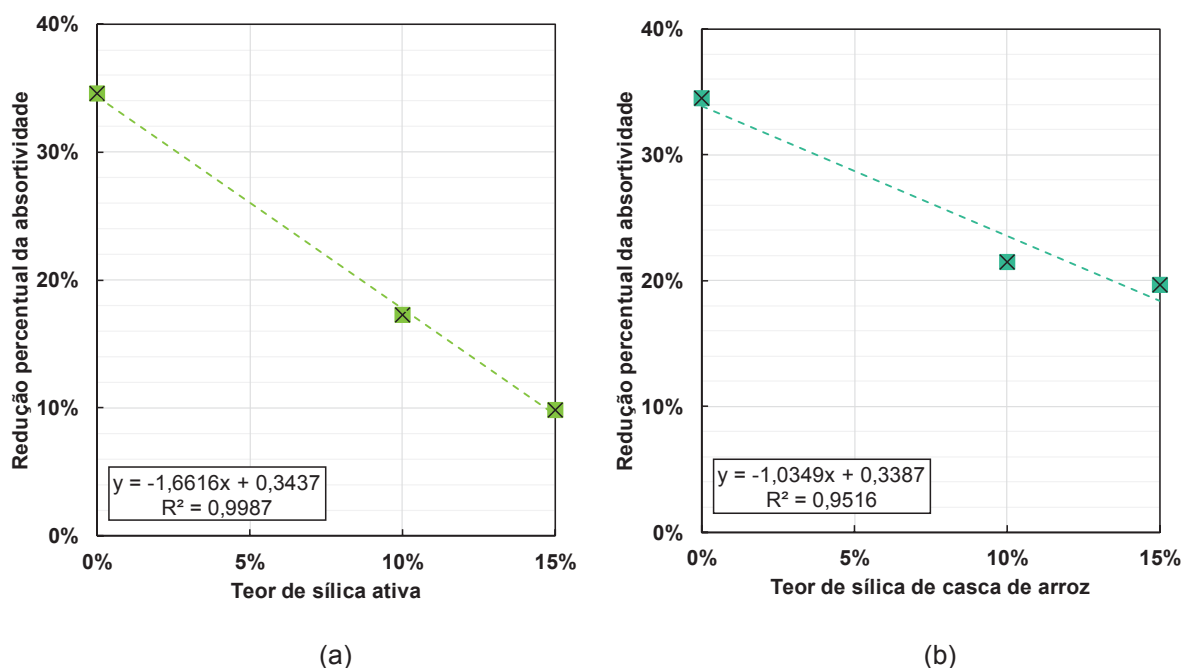


Figura 5.12 – Influência do teor de adição mineral na redução percentual da absorvidade do concreto. SA (a); SCA (b).
Fonte: Autoria própria (2020).

Analogamente ao comportamento dos concretos contendo SA, os compósitos contendo SCA apresentaram menores velocidades de absorção de água quando comparados a série REF desde as primeiras idades de análise, contrariando o comportamento observado Givi et al. (2010). Os autores investigaram a velocidade de

absorção de água em concretos com relação a/agl igual a 0,40 e contendo a incorporação de SCA em teores variando de 0 a 20% e observaram que em todas as composições cimentícias, a diminuição da absorvidade em relação a série sem adição mineral foi verificada apenas na análise realizada aos 90 dias, sendo a absorvidade dos concretos com SCA aos 7 e 28 dias maior do que a série referência.

Considerando a forte correlação encontrada entre o teor de substituição do cimento de ambas as adições minerais pela redução percentual da absorvidade durante o período de análise do presente estudo, a Figura 5.13 mostra a influência do teor de adição mineral na absorvidade aos 84 dias. Ao utilizar um modelo linear, a incorporação de SCA no concreto obteve uma melhor aderência quando comparada a incorporação de SA, sendo seu coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,94 (Figura 5.13b). Dessa maneira, pode-se afirmar que a absorvidade será menor, quanto maior for o teor de SCA presente na matriz cimentícia.

O coeficiente de determinação (R^2) em relação ao teor de SA é igual a 0,75, como mostra a Figura 5.13a, indicando uma menor influência do teor de incorporação da adição e reforçando a semelhança indica através da análise estatística entre os valores de absorvidade para as séries REF, SA-10 e SA-15 após 84 dias de hidratação.

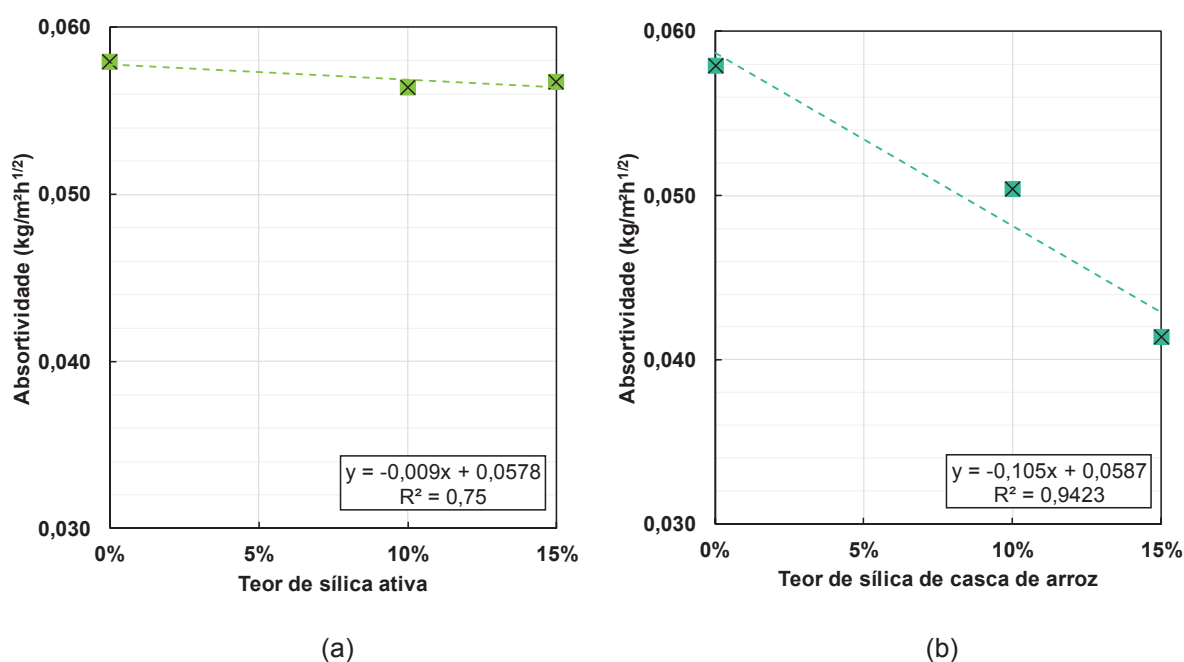


Figura 5.13 – Influência do teor de adição pozolânica na absorvidade do concreto após 84 dias de cura úmida. SA (a); SCA (b).
Fonte: Autoria própria (2020).

5.3.4 Penetração de cloretos – Ensaio de difusão

Os resultados provenientes do ensaio de difusão de cloretos, por imersão, no estado não estacionário, conforme metodologia descrita no item 5.2.3 d), são apresentados a seguir.

A Figura 5.14 apresenta a profundidade de penetração de cloretos provenientes da contaminação por cloreto de potássio (KCl), obtida através da análise colorimétrica por meio da aspersão da solução de nitrato de prata (0,1 mol/L AgNO_3) nos diferentes traços de concreto em estudo após 84 dias de imersão. De maneira semelhante, a Figura 5.15 apresenta a profundidade de penetração provenientes da contaminação por cloreto de sódio (NaCl). Através das imagens, é possível observar a diminuição do alcance do íon (Cl^-) nas composições contendo adição mineral.

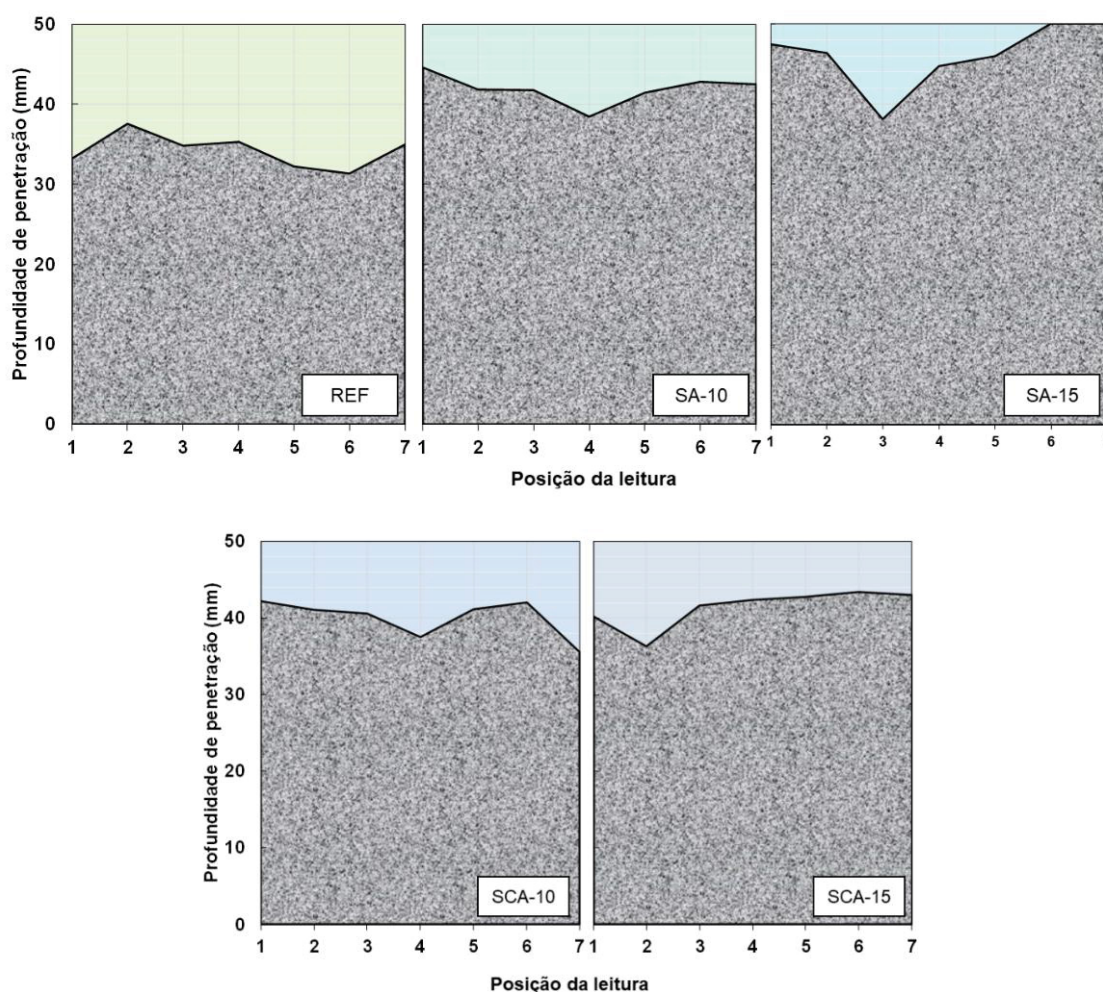


Figura 5.14 – Profundidade de penetração de cloretos provenientes do ensaio de difusão por imersão em solução de cloreto de potássio (KCl) após 84 dias de exposição.
Fonte: Autoria própria (2020).

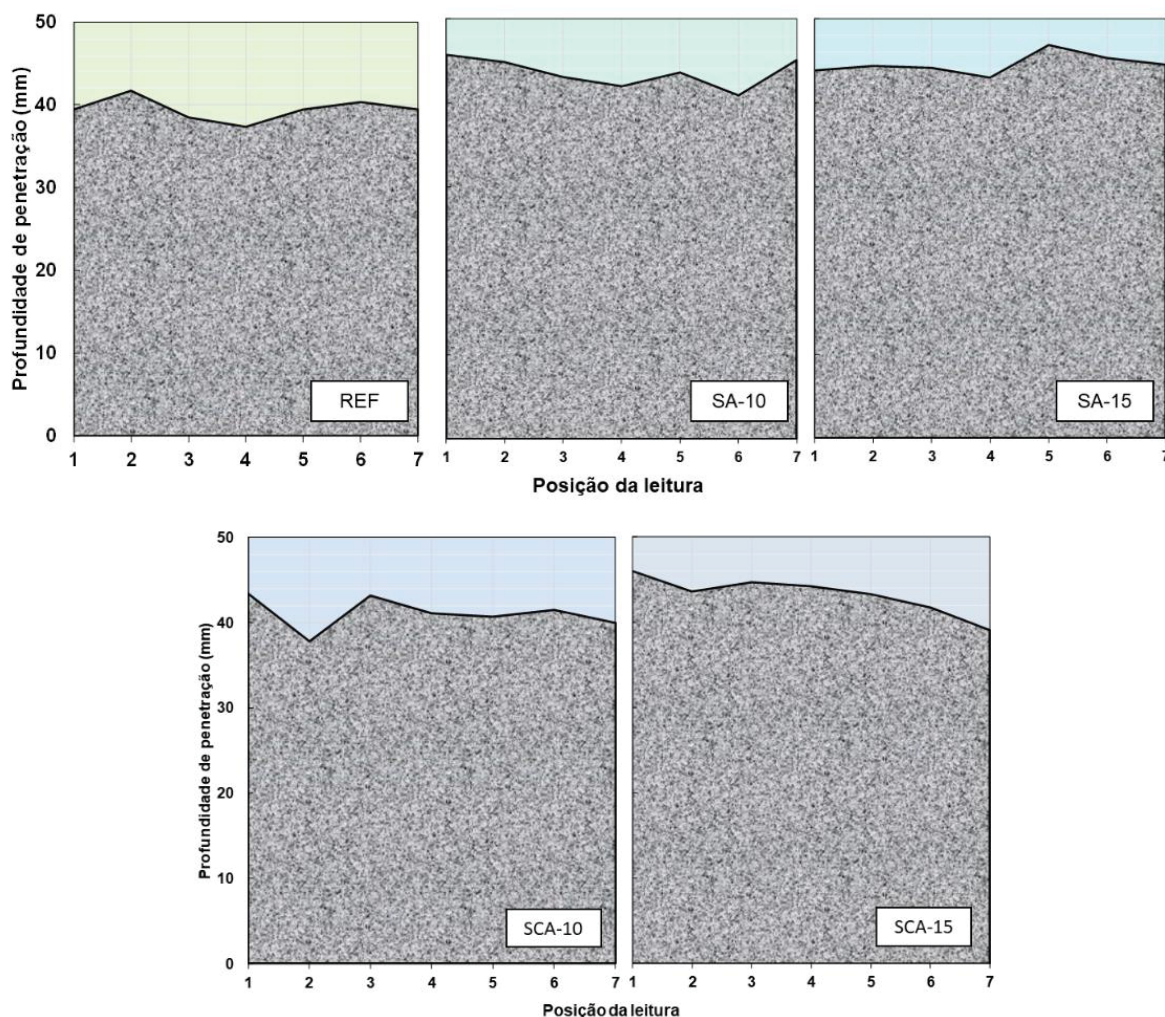


Figura 5.15 – Profundidade de penetração de cloretos provenientes do ensaio de difusão por imersão em solução de cloreto de sódio (NaCl) após 84 dias de exposição.
Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 5.16 apresenta os valores de coeficiente de difusão em função da composição da matriz cimentícia, provenientes da exposição ao cloreto de potássio – KCl (Figura 5.16a) e ao cloreto de sódio – NaCl (Figura 5.16b), respectivamente. Considerando os resultados obtidos, todos os concretos são classificados como sendo compósitos cimentícios com resistência a penetração de cloretos extremamente alta, de acordo com o critério de classificação apresentado no item 5.2.3 d).

Aplicando-se o método de análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 5% para os resultados obtidos, foi possível comprovar a influência apenas dos diferentes traços no coeficiente de difusão no estado não estacionário como indicado na Tabela 5.16.

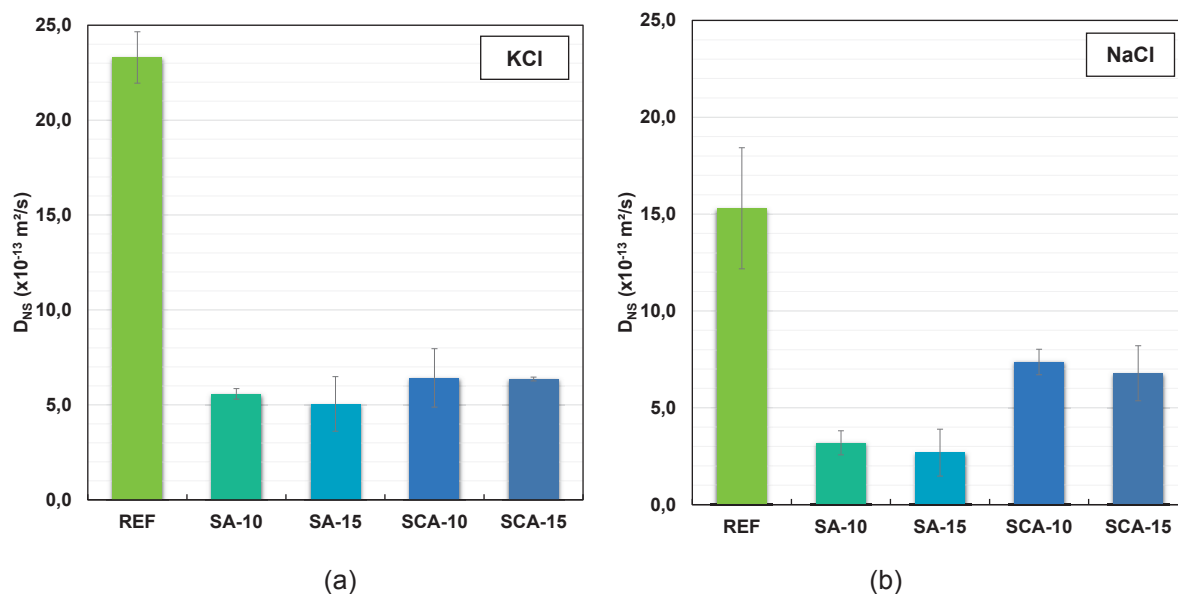


Figura 5.16 – Coeficiente de difusão no estado não estacionário considerando a contaminação proveniente da exposição ao KCl (a) e ao NaCl (b) após 84 dias.
Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 5.16 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados de coeficiente de difusão no estado não estacionário (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	8,45E-24	4	2,11E-24	7,90	2,80
Entre contaminantes	7,13E-25	1	7,13E-25	2,66	4,28
Interações	4,50E-25	4	1,12E-25	0,42	2,80
Erro	4,01E-24	15	2,68E-25	$F > F_{\text{TABELADO}} \rightarrow$ Há diferença entre os traços $F < F_{\text{TABELADO}} \rightarrow$ Não há diferença entre os contaminantes e as interações	
Total	1,40E-23	24			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

A série REF apresentou o maior coeficiente de difusão de cloretos no estado não estacionário (D_{Ns}) para ambas as fontes de contaminação. Através da análise múltipla de médias, utilizando o teste de Tukey com 95% de significância (Apêndice D), é possível identificar a rejeição da hipótese nula quando comparada com as demais séries contendo SA e SCA, evidenciando a influência da incorporação de tais adições minerais na profundidade de penetração de cloretos, independente do cátion associado.

A utilização de adições minerais na matriz cimentícia de concretos promove uma melhoria na estrutura porosa do material em nível microestrutural através da

redução da interconectividade da porosidade capilar. Tal fato promove, consequentemente, um menor coeficiente de difusão de cloretos, como verificado por Chindapasir e Rukzon (2015), Shi et al. (2011) e Park, Kwon e Wang (2016). Porém, não foi possível observar uma tendência de comportamento entre o coeficiente de difusão no estado não estacionário e os parâmetros utilizados no presente estudo para caracterização da estrutura porosa (absorção por imersão e absortividade), visto que são parâmetros pouco sensíveis a nível microestrutural.

Para a exposição ao KCl, a amostra contendo 15% de SA apresentou a maior redução percentual no coeficiente de difusão no estado não estacionário quando comparada a série REF, igual a 78,3%. A redução observada nas demais composições, apresentada em ordem decrescente, segue a série SA-10 (76,0%), SCA-15 (72,7%) e SCA-10 (72,4%). As amostras em concreto apresentaram comportamento semelhante quando expostas a solução de NaCl, sendo observada uma redução no coeficiente de difusão de 82,5%, 72,2%, 55,7% e 51,9% para as séries SA-15, SA-10, SCA-15 e SCA-10, respectivamente.

Farahani, Taghaddos e Shekarchi (2015) determinaram o coeficiente de difusão de cloretos em concretos, com diferentes relações a/agl (0,35 – 0,50) e teores de SA (5 - 12,5%), expostos ao ambiente marinho por 3, 6, 36 e 60 meses. A diminuição do coeficiente de difusão no estado não estacionário a partir da incorporação de SA foi observado para todas as séries nas idades do estudo. Analogamente, Madandoust et al. (2011) avaliaram a influência da incorporação da sílica de casca de arroz (15 - 25%), na resistência ao ataque por cloretos provenientes do NaCl em concretos, sendo observado, assim como no presente estudo, uma diminuição na penetrabilidade do contaminante nas séries contendo a adição.

Considerando a distinção dos contaminantes utilizados para a realização do ensaio de difusão de cloretos, é possível observar uma diminuição nos valores obtidos para as séries REF, SA-10 e SA-15 expostos ao NaCl em relação a exposição ao KCl, corroborando o apontado por Chatterji (1994). Song et al. (2015) investigaram a influência do cátion associado ao cloreto no seu coeficiente de difusão aparente em concretos com relação a/agl igual a 0,50. Após 6 meses de imersão das amostras em soluções de NaCl 0,5 mol/L e KCl 0,5 mol/L, os autores apontam a influência da capacidade de fixação dos íons no comportamento da difusão de cloretos. Foi verificada uma semelhança na capacidade de fixação de íons cloreto na matriz cimentícia quando associado aos cátions Na^+ ou K^+ , visto que ambos os cátions

possuem valência iônica igual a 1. Dessa maneira, a difusão aparente dos cloretos associados a exposição do concreto a soluções contendo KCl mostraram-se semelhantes a exposição ao NaCl.

No presente estudo, apesar das amostras apresentarem resultados que seguem uma distribuição normal, a semelhança estatística pode ser ocasionada pela elevada variância de valores obtidos no ensaio de cada composição. Dessa maneira, apesar da semelhança indicada, é possível observar uma redução considerável no coeficiente de difusão no estado não estacionário da série REF exposta ao NaCl em relação a mesma série exposta ao KCl, sendo esta diferença igual a 31,6%.

A influência do tipo de contaminante nos valores de coeficiente de difusão no estado não estacionário é observada a partir de 15% de significância na análise ANOVA. Todavia, o coeficiente de difusão no estado não estacionário da série REF não rejeita a hipótese a nula, mesmo ao considerar uma confiabilidade de 80% no teste de Tukey.

A Figura 5.17 apresenta a correlação entre os coeficientes de difusão de cloretos no estado não estacionário em relação ao tipo de sal cloreto utilizado como fonte de contaminação, sendo possível observar uma forte aderência a tendência linear de correlação entre os cloretos associados aos cátions Na^+ e K^+ ($R^2 = 0,88$). Apesar do elevado coeficiente de correlação R^2 , a reta de ajuste encontrada não possui inclinação próxima a 45° . Em teoria, o ajuste que representa a equivalência, consiste em uma relação 1:1 entre os coeficientes de difusão para ambas as fontes de contaminação, indicando a não interferência de fatores externos neste parâmetro e a equivalência dos mesmos.

Dessa maneira, apesar da análise estatística considerando 5% de significância indicar a semelhança entre os coeficientes de difusão no estado não estacionário para as amostras expostas ao KCl e ao NaCl, a análise gráfica mostra uma não equivalência destes valores, evidenciando a influência do contaminante indicada ao considerar 15% de significância na análise estatística. Adicionalmente, é possível verificar que a linha de tendência encontra-se abaixo da linha de ajuste, indicando a maior profundidade de penetração de cloretos em relação ao contaminante apresentado no eixo X, neste caso, o cloreto de potássio (KCl).

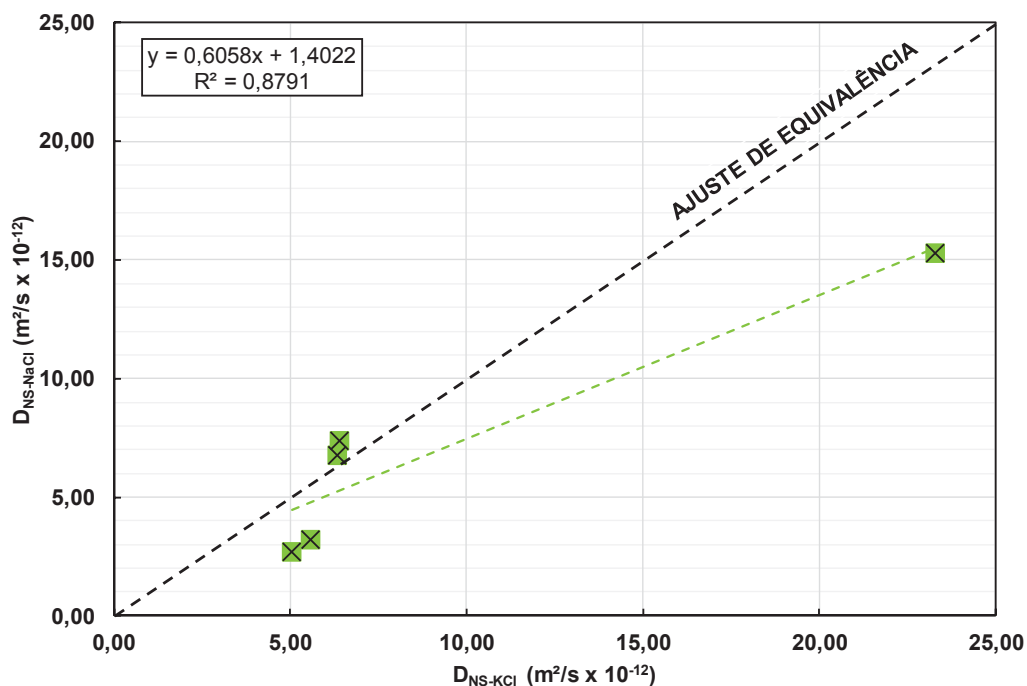


Figura 5.17 – Influência do cátion associado ao íon cloreto no coeficiente de difusão no estado não estacionário.

Fonte: Autoria própria (2020).

5.3.5 Penetração de cloretos – Ensaio de migração

Os resultados provenientes do ensaio de migração de cloretos, conforme metodologia descrita no item 5.2.3 d), são apresentados a seguir. A Figura 5.18 apresenta a carga passante (em Coulomb) nas amostras de concreto, provenientes da exposição ao cloreto de potássio – KCl (Figura 5.18a) e ao cloreto de sódio – NaCl (Figura 5.18b), respectivamente.

Aplicando-se o método de análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 5% para os resultados obtidos, foi possível comprovar a influência apenas dos diferentes traços na carga total passante nos concretos ao final do ensaio de migração, como indicado na Tabela 5.17, não havendo interferência estatisticamente significativa do cátion associado ao sal neste parâmetro.

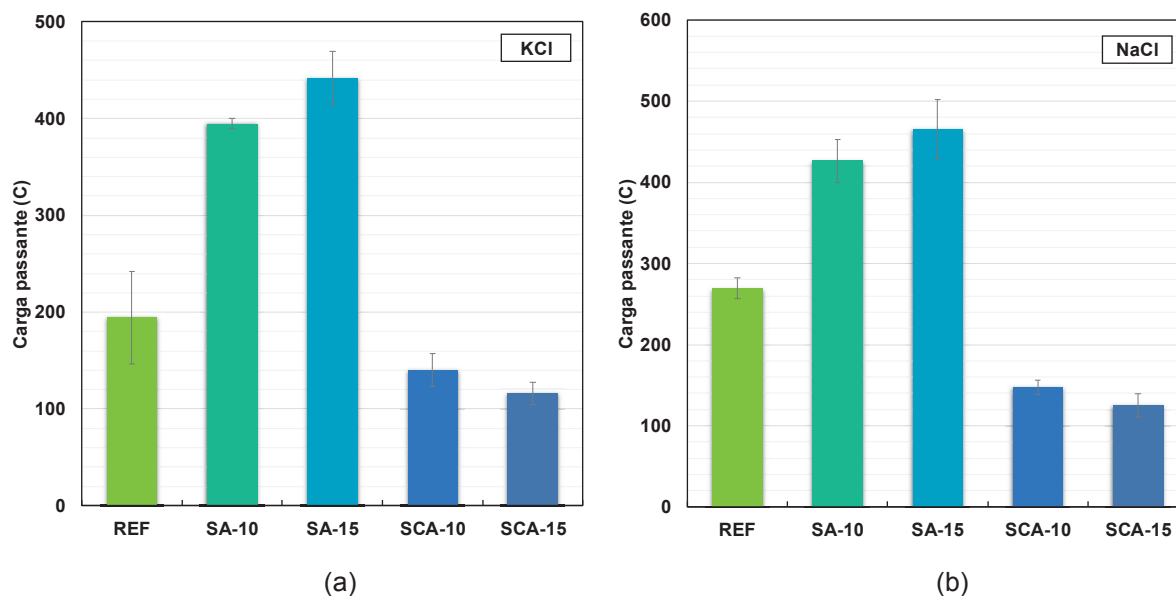


Figura 5.18 – Carga passante nos concretos ao final do ensaio de migração, considerando a contaminação provenientes de dois sais distintos. KCl (a); NaCl (b).
Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 5.17 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados carga passante total no ensaio de migração de cloretos (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	451271,26	4	112817,82	11,62	2,71
Entre contaminantes	7,15	1	7,15	7,37E-4	4,20
Interações	41196,49	4	10299,12	1,06	2,71
Erro	184436,03	19	9707,16	F > F_{TABELADO} → Há diferença entre os traços F < F_{TABELADO} → Não há diferença entre os contaminantes e as interações	
Total	676226,24	28			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

Dado um tipo de contaminante, as diferentes composições não apresentaram rejeição a hipótese nula, sendo valores de carga passante estatisticamente semelhantes. Porém, a princípio, é possível observar uma tendência geral de comportamento das amostras, independentemente do tipo de sal utilizado como fonte contaminante. As amostras contendo SA apresentaram a maior carga passante ao final do ensaio, indicando a sua maior suscetibilidade a penetração de cloretos provenientes tanto da exposição ao KCl como do NaCl. É possível observar uma correlação linear com forte aderência ($R^2 = 0,98$) entre o teor de SA e a carga passante

total para a exposição a ambos os contaminantes (Figura 5.19), sendo a carga passante total diretamente proporcional ao teor de incorporação na matriz cimentícia.

O comportamento das séries contendo SA em relação a carga passante total não condiz com o esperado, visto que a densificação da matriz cimentícia devido a incorporação de adições minerais deveria resultar em uma menor carga passante total, como indicado na literatura (SADRMOMTAZI; TAHMOURESI; KHOSHKBIJARI, 2018; XU et al., 2016). Tais séries apresentaram menores valores de absorvidade e coeficiente de difusão de cloretos no estado não estacionário quando comparadas com a série sem adição mineral, evidenciando o refinamento promovido na estrutura porosa do compósito cimentício.

Seleem, Rashad e El-Sabbagh (2010) apontam a SA como uma das adições minerais mais eficientes, do ponto de vista microestrutural, no que concerne o ingresso de cloretos no concreto, sendo sua ação benéfica acrescida na presença de outras adições. Além disso, assim como no presente estudo, Xu et al. (2016) investigaram a influência do teor de substituição de cimento por SA na resistência a penetrabilidade de cloretos. Os autores observaram uma tendência de diminuição na carga passante total com o aumento da adição mineral no concreto, contrariando o apresentado pela Figura 5.19.

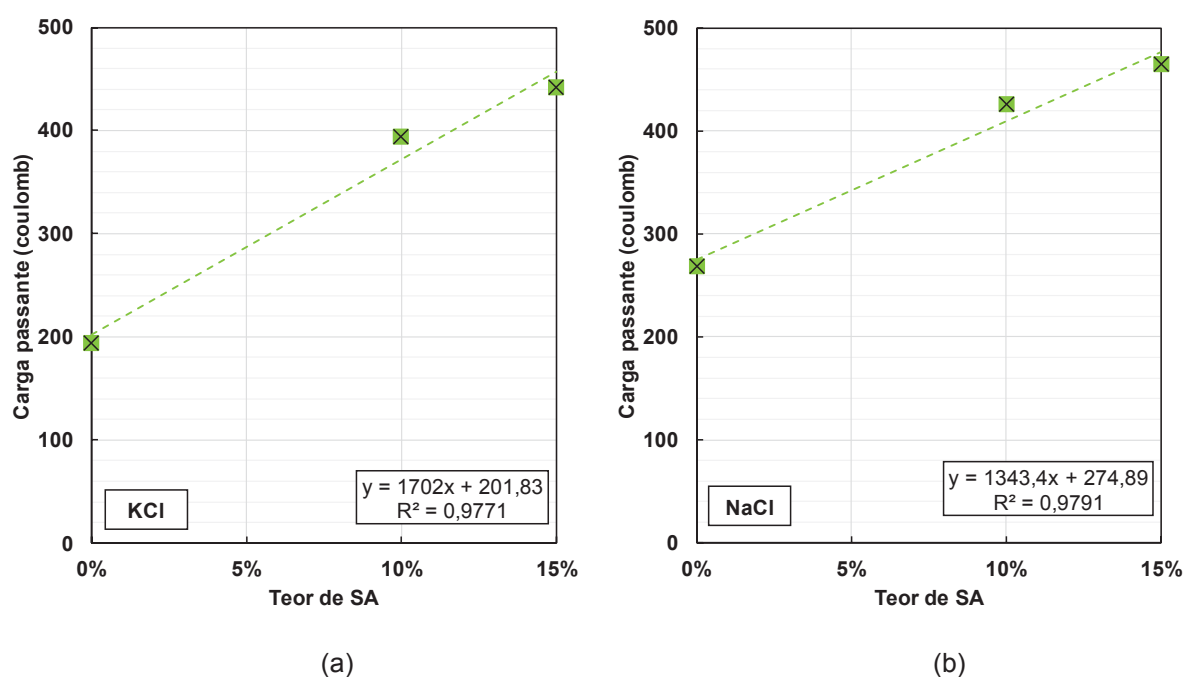


Figura 5.19 – Influência do teor de SA na carga passante dos concretos submetidos ao ensaio de migração de cloretos. KCl (a); NaCl (b).
Fonte: Autoria própria (2020).

As composições contendo incorporação de SCA também apresentaram uma correlação linear entre o teor de adição e a carga passante total para a exposição a ambos os contaminantes, como indicado na Figura 5.20. As diferentes amostras expostas ao KCl levaram a um índice de correlação (R^2) igual a 0,99 (Figura 5.20a) enquanto aquelas expostas ao NaCl apresentaram índice de correlação R^2 igual a 0,96 (Figura 5.20b). Dessa maneira, para ambas situações, tem-se uma redução da carga passante final com o aumento do teor de adição mineral no concreto.

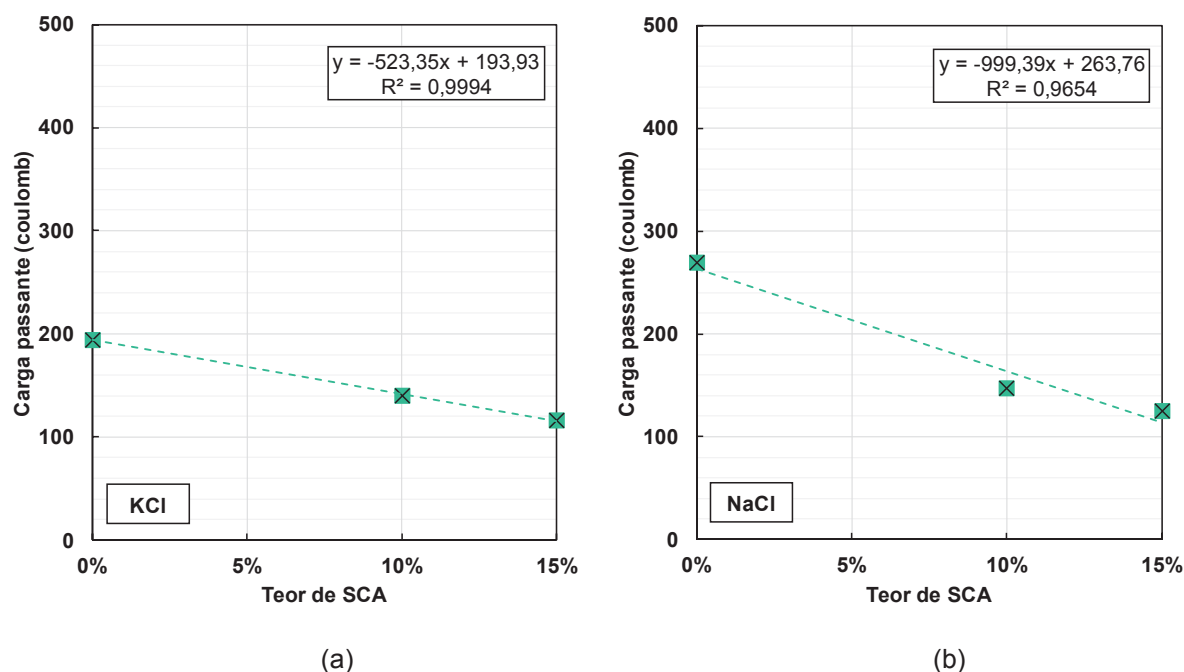


Figura 5.20 – Influência do teor de SCA na carga passante dos concretos submetidos ao ensaio de migração de cloretos. KCl (a); NaCl (b).
Fonte: Autoria própria (2020).

O coeficiente de migração dos cloretos é diretamente afetado pela porosidade da matriz cimentícia, dessa maneira, o decréscimo da absorvidade observado e discutido no item 5.3.3 é refletido também na carga passante total do ensaio de migração e, conseqüentemente, na menor penetrabilidade dos íons cloreto (XU et al., 2016). Considerando o experimento acelerado de penetração de cloretos adaptado no presente estudo, a SCA prova-se eficaz no que tange o ingresso de cloretos provenientes tanto do KCl como do NaCl, sendo obtida uma maior eficiência, refletida na carga passante, com o aumento do teor de adição no compósito cimentício, como observado por Chindaprasirt e Rukzon (2015), Ramasamy (2012) e Zareei et al. (2017).

Cabe ressaltar que, de maneira indireta, o grau de hidratação da matriz cimentícia encontra-se também relacionado a penetrabilidade de cloretos, como explicitado por Dal Molin (2011). As amostras do presente estudo permaneceram em cura durante 84 dias com o intuito de garantir hidratação da adição mineral, dessa maneira, pode-se inferir que a o refinamento dos poros proporcionado pela utilização da SCA teve seu efeito refletido nos resultados apresentados.

Os valores do coeficiente de migração no estado não estacionário, obtidos a partir da profundidade de penetração dos íons cloreto no ensaio de migração são apresentados na Figura 5.21. Os valores são apresentados em função da composição da matriz cimentícia e do tipo de contaminante utilizado durante o ensaio, sendo a Figura 5.21a referente aos íons cloretos combinados como KCl e a Figura 5.21b combinados como NaCl.

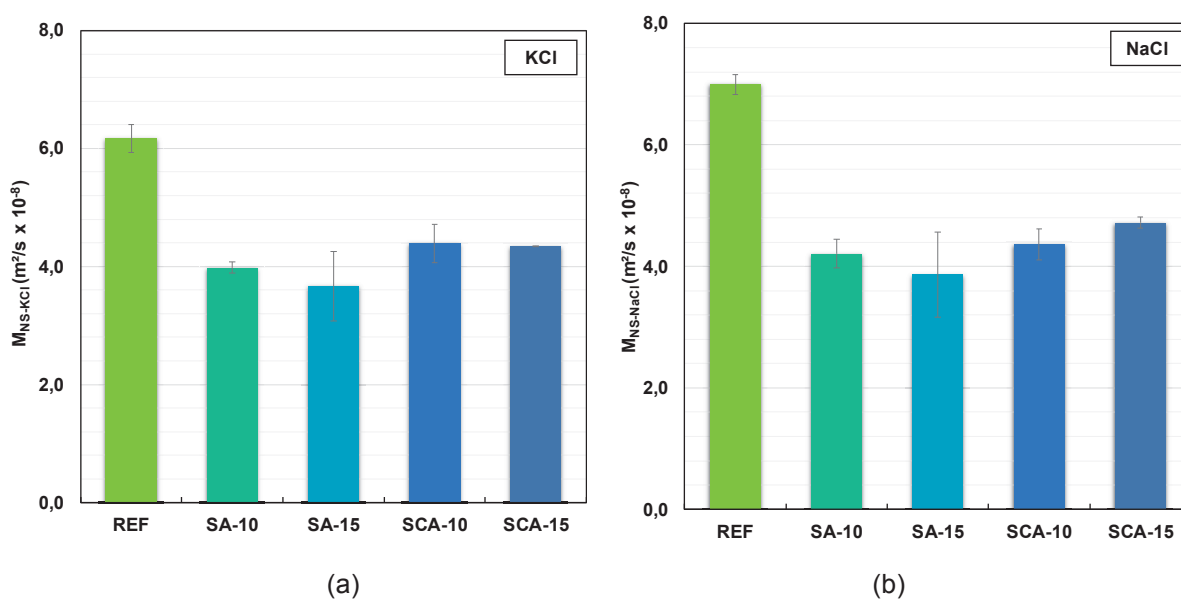


Figura 5.21 – Coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário para as diferentes composições cimentícias submetidas ao ensaio de migração com diferentes sais. KCl (a); NaCl (b).
Fonte: Autoria própria (2020).

Aplicando-se o método de análise de variância (ANOVA Two-way) com nível de significância de 5% para os resultados obtidos, foi possível comprovar a influência apenas dos diferentes traços no coeficiente de migração no estado estacionário, como indicado na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Tabela ANOVA Two-way para análise dos resultados de coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário (95% de confiabilidade)

Fonte	SQ	GDL	MQ	Teste F	F _{TABELADO}
Entre traços	2,85E-15	4	7,12E-16	14,69	2,73
Entre contaminantes	8,82E-17	1	8,88E-17	1,83	4,21
Interações	5,88E-17	4	1,47E-17	0,30	2,73
Erro	8,73E-16	18	4,85E-17	F > F_{TABELADO} → Há diferença entre os traços F < F_{TABELADO} → Não há diferença entre os contaminantes e as interações	
Total	3,89E-15	27			

SQ – soma de quadrados; GDL – graus de liberdade; MQ – médias quadradas.

Fonte: Autoria própria (2020).

A série REF apresentou o maior coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário (M_{NS}) para ambas as fontes de contaminação. Através da análise múltipla de médias, utilizando o teste de Tukey com 95% de significância (Apêndice D), é possível identificar a rejeição da hipótese nula quando comparada com as demais séries contendo SA e SCA, evidenciando a influência da incorporação de tais adições minerais no coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário.

Considerando a exposição ao KCl, a amostra contendo 15% de SA apresentou a maior redução percentual no coeficiente de migração no estado não estacionário quando comparada a série REF, igual a 40,7%, seguida da série SA-10 (35,5%), SCA-15 (29,7%) e SCA-10 (28,3%). Todavia, apesar de apresentarem menores coeficientes de migração, as séries contendo SCA não apresentaram diferença estatisticamente significativa quando comparadas a série REF em uma análise de variância das médias considerando 5% de significância. Sob o ponto de vista estatístico, só é possível observar rejeição a hipótese nula a partir da realização da análise a partir de 20% de significância, como indicado no Apêndice D.

As amostras em concreto apresentaram comportamento semelhante quando expostas a solução de NaCl, sendo observada uma redução no coeficiente de migração de 44,8%, 39,7%, 37,6% e 32,5% para as séries SA-15, SA-10, SCA-10 e SCA-15, respectivamente, e diferença estatisticamente significativa para todas as composições considerando um nível de confiabilidade de 95%.

Ao contrário do observado no coeficiente de difusão no estado não estacionário, considerando a distinção dos contaminantes utilizados para a realização do ensaio de migração de cloretos, é possível observar uma diminuição nos valores

obtidos para as séries expostas ao KCl em relação a exposição ao NaCl, sendo a série SCA-10 uma exceção a tal comportamento. Porém, sob o ponto de vista estatístico, não é possível identificar tal diferença considerando um nível de significância igual a 5%. Mesmo ao aumentar a confiabilidade da análise ANOVA para 80%, não há uma diferença estatisticamente significativa para uma determinada série exposta aos diferentes contaminantes, sendo evidenciada apenas a diferença estatística entre as diferentes séries em uma mesma condição de exposição.

A Figura 5.22 apresenta a correlação entre os coeficientes de migração de cloretos no estado não estacionário em relação ao tipo de sal cloreto utilizado como fonte de contaminação, sendo possível observar uma forte aderência a tendência linear de correlação entre os cloretos associados aos cátions Na^+ e K^+ , com coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,94. Adicionalmente, é possível observar a proximidade da linha de tendência em relação ao ajuste ideal, reforçando a semelhança no que tange o coeficiente de difusão no estado não estacionário provenientes da exposição dos concretos a ambos contaminantes.

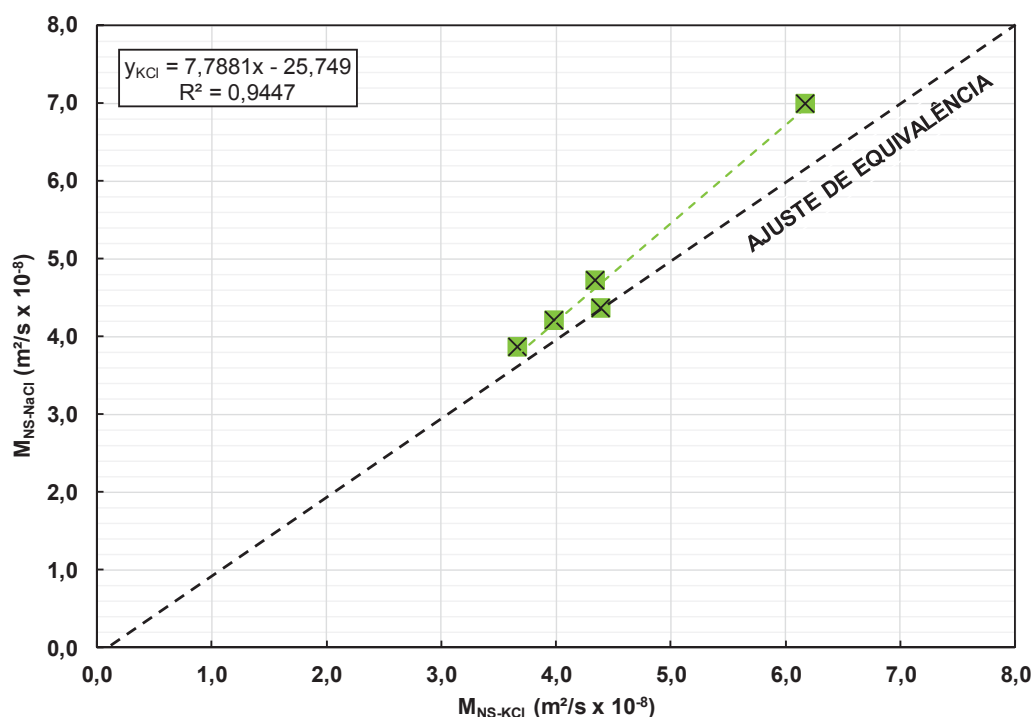


Figura 5.22 – Influência do cátion associado ao íon cloreto no coeficiente de migração no estado não estacionário.

Fonte: Autoria própria (2020).

Por fim, a Figura 5.23 apresenta uma correlação entre os coeficientes de migração e de difusão de íons cloreto no estado não estacionário, para a utilização do KCl como agente contaminante. É possível observar a diferença obtida entre os dois parâmetros, sendo o coeficiente de difusão subestimado em relação ao coeficiente de migração. Em contrapartida, há um elevado coeficiente de determinação ($R^2=0,95$) considerando os dois parâmetros das diferentes composições cimentícias em estudo, indicando a aderência linear de um parâmetro em relação ao outro. As mesmas considerações realizadas para o KCl podem ser aplicadas para o NaCl, visto que, apesar da discrepância nos valores efetivos, os dois parâmetros possuem uma forte aderência a uma tendência linearmente proporcional com coeficiente de determinação R^2 igual a 0,93. Logo, quanto maior o coeficiente de migração dos íons cloreto, maior o coeficiente de difusão.

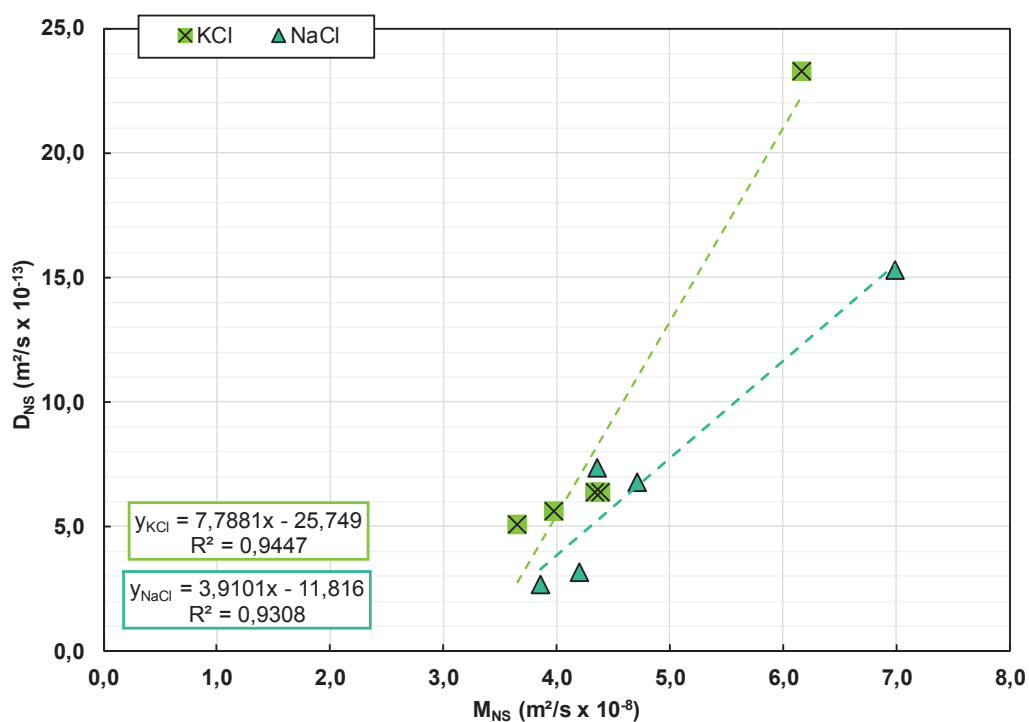


Figura 5.23 – Correlação entre coeficiente de migração e de difusão para a contaminação por KCl e NaCl, ambos no estado não estacionário.

Fonte: Autoria própria (2020).

Dessa maneira, tem-se que o ensaio acelerado de permeabilidade aos íons cloreto, utilizando as condições de ensaio aqui utilizadas, pode ser considerado um método capaz de apresentar valores representativos através da criação de correlações para cada caso particular.

5.4 CONCLUSÕES

O trabalho experimental apresentado neste capítulo dá suporte as conclusões apresentadas a seguir:

- (a) Em relação a resistência mecânica dos concretos, não foi possível verificar uma diferença estatisticamente significativa nos valores de resistência à compressão, após 84 dias de cura, ao considerar 5% de significância. Porém, ao diminuir o nível de confiabilidade da análise para 85%, a série SA-15 mostrou-se otimizada em relação a este parâmetro, tendo um valor médio de resistência à compressão cerca de 22% maior do que a série sem adição mineral (REF);
- (b) A série SA-15 apresentou maior resistência característica à compressão (f_{ck}) aos 28 dias, sendo aproximadamente 30% superior do que a da série REF;
- (c) A utilização de adições pozolânicas de elevada reatividade, em teores de 10 e 15% de substituição do cimento, promove uma redução no transporte de água com o avanço da idade de hidratação, sendo tal fenômeno atribuído ao refinamento dos poros promovidos pela ação conjunta dos efeitos físicos e químicos característicos de tais materiais;
- (d) Ao considerar uma mesma composição da matriz cimentícia, os cátions K^+ e Na^+ não mostraram diferença no que tange a penetração de cloretos nos concretos sob a ação da difusão, sendo os valores do coeficiente de difusão de cloretos no estado não estacionário estatisticamente semelhantes;
- (e) A série REF apresentou maiores coeficientes de migração e de difusão de cloretos no estado não estacionário, indicando a eficiência da utilização das adições minerais pozolânicas de elevada reatividade em ambientes ricos em KCl e NaCl;
- (f) É possível observar a influência do cátion (Na^+ e K^+) no coeficiente de difusão no estado não estacionário após 84 dias de exposição a solução contaminante, apenas ao considerar um nível de significância maior que 15%;
- (g) Considerando o KCl e o NaCl, não foi possível observar a influência do cátion associado ao íon cloreto no coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário;

- (h) Foi possível estabelecer, para ambos os tipos de contaminantes, uma correlação com forte índice de determinação ($R^2 > 0,9$) entre o coeficiente de migração e o coeficiente de difusão dos cloretos no estado não estacionário, mesmo tendo sido verificada uma discrepância em seus valores efetivos;
- (i) Como esperado, tanto o KCl quanto o NaCl apresentaram coeficiente de difusão subestimado em relação a seus respectivos coeficientes de migração no estado não estacionário, visto que a penetração de íons cloreto no ensaio de migração é induzida de modo acelerado.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A contaminação de elementos estruturais pelo cloreto de potássio (KCl) ocorre em larga escala na indústria de fertilizantes devido, principalmente, a sua elevada produção e acondicionamento. Dessa maneira, a degradação de estruturas em concreto expostas a tal contaminante é uma das áreas de estudo do Grupo de Patologia e Recuperação das Construções da Universidade Federal do Paraná.

A seguir são tratadas as considerações finais relativas aos parâmetros variáveis relativos aos tópicos de estudo do trabalho.

6.1 DISPERSÃO DA SÍLICA ATIVA

Devido a elevada finura e baixa massa específica, as partículas da sílica ativa tendem a formar aglomerados naturais, que interferem na sua reatividade quando incorporada a matriz cimentícia. Em um primeiro momento, foi observada a predominância de partículas aglomeradas (diâmetros de 10 a 100 μm) na sílica ativa utilizada no presente estudo. Dessa maneira, foi analisada a eficiência do moinho de bolas como meio físico de dispersão, tendo o tempo de moagem da sílica ativa variado de 0 a 60 minutos.

O método utilizado para dispersão das partículas de sílica ativa promoveu a alteração da distribuição granulométrica da SA, sendo o tempo de 20 minutos o que apresentou menor diâmetro médio de partículas. De uma maneira geral, a incorporação de 15% de SA nas pastas cimentícias promove uma melhoria nas características mecânicas do compósito. Contudo, não é possível identificar a influência do tempo de dispersão em moinho de bolas em tais propriedades.

O aumento da resistência mecânica observado é atribuído a reação com a portlandita (Ca(OH)_2) formando produtos secundários que se depositam nos vazios e conferem densidade a matriz cimentícia. Através de uma análise química simplificada, ficou evidenciado o consumo de portlandita proveniente das reações pozolânicas nas primeiras idades de hidratação das pastas cimentícias contendo 15% de sílica ativa, porém, novamente não houve influência do tempo de moagem neste parâmetro.

Logo, a aplicação do moinho de bolas como método de dispersão da sílica ativa não se mostra eficiente, sob o ponto de vista estatístico, nas propriedades das pastas cimentícias. Dessa maneira, mesmo sob a presença de aglomerações optou-se pela

continuidade do estudo utilizando apenas a sílica ativa no seu estado natural, visto que a aplicação de uma energia de desaglomeração não se mostrou necessária.

6.2 TIPO E TEOR DE ADIÇÃO POZOLÂNICA

Considerando o abordado no item 6.1, foi dada sequência ao estudo da influência do tipo e do teor de substituição do cimento em relação ao ingresso na matriz cimentícia. Para tal a SA e a SCA foram incorporadas no concreto em dois diferentes teores de substituição, 10 e 15%. Ao final do estudo, pode-se inferir que os concretos contendo adições apresentaram melhoria nas propriedades de durabilidade do compósito, como a resistência à compressão, absorção por imersão, absorvidade e penetrabilidade de cloretos por meio da difusão e migração.

Todas as séries apresentaram elevada resistência à compressão inicial, sendo este valor estatisticamente inalterado ao final de 84 dias. A utilização de 10 e 15% de SCA em substituição parcial ao cimento, promoveram uma diminuição na resistência à compressão dos concretos. Em contrapartida, as séries contendo SA apresentaram melhor desempenho mecânico, sendo a eficiência da substituição de 15% de cimento pela adição evidenciada na análise estatística com 85% de confiabilidade.

No que concerne os mecanismos responsáveis pela entrada de água (absorção por imersão e absorção por capilaridade), as séries contendo 10% de adição apresentaram maiores valores quando comparadas a incorporação de 15%, tanto para a incorporação de SA como para a de SCA. Tal comportamento indica uma maior presença de poros na matriz cimentícia, indicando a melhoria das propriedades físicas do compósito com o aumento do teor de adição para 15%. Adicionalmente, foi observada uma redução no transporte de água com o avanço da idade de hidratação para todas as séries, sendo tal fenômeno atribuído a contínua hidratação do cimento aliado aos efeitos físicos e químicos das adições pozolânicas.

Em relação ao ingresso de íons cloreto, os concretos sem adição mineral (REF) apresentaram maiores coeficientes de difusão e de migração no estado não estacionário, indicando a eficiência da utilização das adições minerais em relação a penetrabilidade destes íons na matriz cimentícia. Com base na determinação do coeficiente de difusão de cloretos no estado não estacionário, conclui-se que a variação do teor de substituição e o tipo de adição, apesar de apresentar um decréscimo, não apresentam influência estatística sobre o ingresso os íons no estado

natural quando comparadas entre si. De maneira semelhante, a utilização da SA e da SCA promove uma diminuição no coeficiente de migração no estado não estacionário, porém, não é possível distinguir o tipo e o teor de adição otimizado em relação a este parâmetro.

Dessa maneira, conclui-se que, a utilização de adições pozolânicas de elevada reatividade, como a SA e a SCA, em substituição parcial ao cimento, nos teores de 10 e 15%, são medidas benéficas no que diz respeito ao aumento da durabilidade de compósitos cimentícios expostos a ambientes agressivos contendo íons cloreto.

6.3 TIPO DE CÁTION ASSOCIADO AO CLORETO

Inicialmente, os diferentes traços utilizados no presente estudo não apresentaram diferença no que tange a penetração de cloretos nos concretos sob a ação da difusão de cloretos para os diferentes tipos de cátion associado ao cloreto, sendo o coeficiente de difusão de cloretos no estado estacionário de todas as composições expostas ao agente estatisticamente semelhantes ao considerar 5% de significância. Porém, a partir de 85% de confiabilidade é possível identificar a influência do cátion na penetração de íons cloreto.

A diferença na ação de ambos os contaminantes (KCl e NaCl), no que tange o coeficiente de difusão de íons cloreto no estado não estacionário, é reforçada através da correlação entre os coeficientes de difusão em relação aos dois tipos de sais utilizado como fonte de contaminação. Foi verificada uma forte aderência a uma tendência linear de correlação entre os cloretos associados aos cátions Na^+ e K^+ ($R^2 = 0,87$), porém, através da análise gráfica é possível verificar a maior influência do cloreto de potássio como agente contaminante em relação ao coeficiente de difusão no estado não estacionário.

Em contrapartida, mesmo ao aumentar a confiabilidade da análise estatística para 80%, o ensaio de migração realizado não indica diferença de comportamento na penetrabilidade de íons cloreto quando associados aos cátions K^+ e Na^+ . Adicionalmente, foi possível verificar uma tendência linear de correlação entre os coeficientes de migração das séries expostas a cada contaminante, estando a inclinação da reta de tendência próxima a 45° . Tal fato corrobora a semelhança indicada na análise estatística, sendo a relação dos dois coeficientes próxima a proporção 1:1.

Adicionalmente, tanto as séries expostas ao KCl quanto ao NaCl apresentaram coeficiente de difusão subestimado em relação a seus respectivos coeficientes de migração no estado estacionário. Porém, foi possível estabelecer, para ambos os tipos de contaminantes, uma correlação com forte índice de determinação ($R^2 > 0,9$) entre o coeficiente de migração e o coeficiente de difusão dos cloretos no estado estacionário.

6.4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho apresentado compreende uma contribuição ao estudo do microclima da indústria de fertilizantes, utilizando a sílica ativa e a sílica de casca de arroz como meios de mitigação no que tange a penetração de cloretos. Considerando o exposto, a seguir são apresentadas sugestões para o desenvolvimento de futuras investigações:

- Desenvolver uma técnica de avaliação visual semi-quantitativa para a aglomeração remanescente de sílica ativa na matriz cimentícia;
- Obter o perfil de cloretos e a caracterização da microestrutura referente às amostras ensaiadas, correlacionando-os com os parâmetros de penetrabilidade de cloretos aqui estabelecidos;
- Realizar um estudo com abordagem química, visando a verificação da influência do tipo de cátion associado ao cloreto no que tange a fixação de íons em composições cimentícias com e sem adição pozolânica;
- Avaliar a influência da cura térmica em relação a contaminação por cloreto de potássio (KCl), visando a utilização de elementos estruturais pré-moldados;
- Estudar a combinação da ação de compostos sulfetados e cloretados nas estruturas de concreto e de concreto armado, considerando os agentes agressivos presentes na indústria de fertilizante;
- Extrapolar a ação dos agentes agressivos para o concreto armado, com o intuito de verificar se existe alguma influência do cátion associado ao cloreto no período de iniciação e propagação da corrosão.

6.5 ELABORAÇÃO DE PUBLICAÇÕES

A produção científica até o presente momento é apresentada na Tabela 6.1 e consiste na publicação de, 2 artigos completos em eventos científicos, um internacional e outro nacional, 1 resumo expandido em seminário nacional e 3 artigos ainda em avaliação, sendo 2 destinados a periódicos e 1 destinado a apresentação em evento científico nacional.

Tabela 6.1 – Produção bibliográfica ao longo do mestrado.

	Título do artigo	Local de publicação	Status
1	Ataque interno por sulfato de amônio em concretos com incorporação de adições pozolânicas de elevada reatividade	XV CONPAT (2019)	PUBLICADO
2	Influência de adições minerais nas propriedades mecânicas do concreto submetido a um microclima agressivo de sulfato de amônio	61º Congresso Brasileiro do Concreto (2019)	PUBLICADO
3	Identificação dos compostos hidratados na pasta de cimento por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (Resumo expandido)	I Simpósio Paranaense de Microscopia Eletrônica e Micronálise	PUBLICADO
4	Influence of Silica Fume on the Passivation Time of Reinforcing Steel in Concrete	Magazine of Concrete Research	EM AVALIAÇÃO
5	Atividade pozolânica da sílica ativa: análise em pastas cimentícias com diferentes teores de substituição	Revista Matéria	EM AVALIAÇÃO
6	Estudo da durabilidade de concretos em indústria de fertilizantes: testes de exposição ao cloreto de potássio (KCl)	62º Congresso Brasileiro do Concreto (2020)	EM AVALIAÇÃO

Fonte: Autoria própria (2020).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELRAHMAN, M.; XI, Y. The effect of w/c ratio and aggregate volume fraction on chloride penetration in non-saturated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 260–269, 2018.
- ABO-EL-ENEIN, S. A.; EL-KADY, G.; EL-SOKKARY, T. M.; GHARIEB, M. Physico-mechanical properties of composite cement pastes containing silica fume and fly ash. **HBRC Journal**, v. 11, n. 1, p. 7–15, 2015.
- ACI COMMITTEE 222. **Protection of Metals in Concrete Against Corrosion**. 2001.
- ACI COMMITTEE 234. **Guide for the Use of Silica Fume in Concrete**. 2012.
- AGUIRRE-GUERRERO, A. M.; MEJÍA-DE-GUITÉRREZ, R.; MONTÊS-CORREIA, M. J. R. Corrosion performance of blended concretes exposed to different aggressive environments. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 704–716, 2016.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE - ACI. **Building Code Requirements for Structural Concrete (ACI 318-14)**, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **C192/C192M: Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory**, West Conshohocken, PAASTM International, 2018.
- _____. **C1202: Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration**, West Conshohocken, PAASTM International, 2019.
- _____. **C1556 - Determining the Apparent Chloride Diffusion Coefficient of Cementitious Mixtures by Bulk Diffusion**. West Conshohocken, PAASTM International, 2016.
- ANDRADE, C. Propagation of reinforcement corrosion: principles, testing and modelling. **Materials and Structures**, v. 52, n. 1, p. 1–26, 2019.
- ANDRADE, C.; BUJÁK, R. Effects of some mineral additions to Portland cement on reinforcement corrosion. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 59–67, 2013.
- ANDRADE, C.; PAGE, C. L. Pore solution chemistry and corrosion in hydrated cement systems containing chloride salts: a study of cation specific effects. **Br. Corros. J.**, v. 21, n. 1, p. 49–54, 1986.
- ARVANITI, E. C.; JUENGER, M. C. G.; BERNAL, S. A.; DUCHESNE, J.; COURARD, L. LEROY, S.; PROVIS, J. L.; KLEMM, A.; BELIE, N. de. Physical characterization methods for supplementary cementitious materials. **Materials and Structures**, v. 48, p. 3675–3686, 2015.
- ARYA, C.; BUENFELD, N. R.; NEWMAN, J. B. Factors influencing chloride binding in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 2, p. 291–300, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 30: Agregado miúdo - Determinação da absorção de água.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2001.

_____ **NBR NM 43 - Determinação da pasta de consistência normal.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2003.

_____ **NBR NM 248 - Agregados - Determinação da composição granulométrica** R ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2003a.

_____ **NBR NM 52 Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2003b.

_____ **NBR NM 46: Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 μm , por lavagem.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2003c.

_____ **NBR 13956: Sílica ativa para uso em cimento Portland, concreto, argamassa e pasta de cimento Portland - Especificação.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2012.

_____ **NBR 12653: Materiais pozolânicos - Requisitos.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2015.

_____ **NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2017.

_____ **NBR 6118 - Projeto de estruturas de concreto — Procedimento.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2014.

_____ **NBR NM 67: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 1998.

_____ **NBR 13278: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2005a.

_____ **NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2005b.

_____ **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecido - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica.** ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2005c.

NBR 9779: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2012.

NBR NM 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2015.

NBR 5739: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2018.

BAGHERI, A. R.; ZANGANEH, H. Comparison of rapid tests for evaluation of chloride resistance of concretes with supplementary cementitious materials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 24, n. 9, p. 1175–1182, 2012.

BAJJA, Z.; DRIDI, W.; DARQUENNES, A.; BENNACER, R.; BESCOP, P. Le; RAHIM, M.. Influence of slurried silica fume on microstructure and tritiated water diffusivity of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 13, p. 85–93, 2017.

BAR-NES, G.; PELED, Y.; ARBAL-HADDAD; ZEIRI, Y.; KATZ, A. The effect of high salt concentration on the integrity of silica-fume blended cementitious matrices for waste immobilization applications. **Materials and Structures**, v. 44, p. 291–297, 2011.

BHATTACHARYA, M.; HARISH, K. V. An integrated approach for studying the hydration of portland cement systems containing silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 1179–1192, 2018.

BJEGOVIC, D.; SEDAR, M.; OSLAKOVIC, I. S.; JACOBS, F.; BEUSHAUSEN, H.; ANDRADE, C.; MONTEIRO, A. V.; PAULINI, P.; NANUKUTTAN, S. Test Methods for Concrete Durability Indicators. In: BEUSHAUSEN, H.; FERNANDEZ LUCO, L. (Eds.). **Performance-Based Specifications and Control of Concrete Durability**. Springer, 2016. p. 51–105.

BJEGOVIC, D.; STIRMER, N.; SERDAR, M. Durability properties of concrete with blended cements. **Materials and Corrosion**, v. 63, n. 12, p. 1087–1096, 2012.

BLANCO, A; CAVALARO, S. H. P.; SEGURA, I.; SEGURA-CASTILLO, L.; AGUADO, A. Expansions with different origins in a concrete dam with bridge over spillway. **Construction and Building Materials**, v. 163, p. 861–874, 2018.

BONEY, D.; DIAMOND, S. Occurrence of large silica fume - derived particles in hydrated cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 22, p. 1059–1066, 1992.

BORADE, A.; KONDRIVENDHAN, B. Corrosion behavior of reinforced concrete blended with metakaolin and slag in chloride environment. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, p. 1–20, 2019.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. BS 203: Testing concrete. Recommendations for measurement of velocity of ultrasonic pulses in concrete. 1986.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. BS 8500-1: Concrete. Complementary British

Standard to BS EN 206-1 - Part 1: Method of specifying and guidance for the specifier, 2006.

BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair**. 2nd. ed. Abingdon: Taylor & Francis, 2007.

ÇAKIR, O.; SOFYANLI, O. O. Influence of silica fume on mechanical and physical properties of recycled aggregate concrete. **HBRC Journal**, v. 11, n. 2, p. 157–166, 2015.

CARMONA FILHO, A. **Metodologia para Recuperação, Proteção e Determinação da Vida Útil RESidual de Estruturas de Concreto em Meio Fortemente Agressivo**. Tese de doutorado - Instituto Mackenzie, 1998.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: Inspeção e técnicas eletroquímicas**. Goiânia: Editora UFG, 1997.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and of the non-stationary diffusion coefficient values. **Corrosion Science**, v. 44, n. 11, p. 2409–2424, 2002.

CELIK, K.; MERAL, C.; GURSEL, A. P.; MEHTA, P. K.; HORVATH, A.; MONTEIRO, P. J. M. Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 59–72, 2015.

CEMBUREAU. **Activity Report 2017**. Disponível em: <www.cembureau.eu>.

CHALABI, H.; BEZZAR, A.; KHELIDJ, A. Chloride transport in partially saturated cementitious material: influence of hydric state and binding chloride. **Magazine of Concrete Research**, v. 69, n. 21, p. 1103–1114, 2017.

CHATTERJI, S. Transportation of ions through cement based materials. Part 3: experimental evidence for the basic equations and some important deductions. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 7, p. 1229–1236, 1994.

CHINDAPRASIRT, P.; RUKZON, S. Strength and chloride resistance of the blended Portland cement mortar containing rice husk ash and ground river sand. **Materials and Structures**, p. 3771–3777, 2015.

CHU, H.; PAN, C.; GUO, M. Z.; CAO, L.; ZHU, Z.; SONG, Z.; JIANG, L. Influence of cation types on the stability of bound chloride ions in cement mortar simultaneously under electric field and SO₄²⁻ attack. **Construction and Building Materials**, v. 245, 2020.

CYR, M. **Influence of supplementary cementitious materials (SCMs) on concrete durability**. Londres: CRC Press, 2019.

DAL MOLIN, D. C. C. Mineral additions. In: **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011.

DELAGRAVE, A.; MARCHAND, J.; OLLIVIER, J. P.; JULIEN, S. HAZRATI, K. Chloride Binding Capacity of Various Hydrated Cement Paste Systems. **Advn. Cem. Bas. Mat.**, v. 6, p. 28–35, 1997.

DIAMOND, S.; SAHU, S. Densified silica fume: particle sizes and dispersion in concrete. **Materials and Structures**, v. 39, p. 849–859, 2006.

DIAMOND, S.; SAHU, S.; THAULOW, N. Reaction products of densified silica fume agglomerates in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1625–1632, 2004.

DOUSTI, A.; RASHETNIA, R.; AHMADI, B.; SHEKARCHI, M. Influence of exposure temperature on chloride diffusion in concretes incorporating silica fume or natural zeolite. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 393–399, 2013.

DOUSTI, A.; BEAUDOIN, J. J.; SHEKARCHI, M. Chloride binding in hydrated MK, SF and natural zeolite-lime mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 1035–1047, 2017.

DUART, M. A. **Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento**. Dissertação de mestrado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

DUVAL, R.; KADRI, E. H. Influence of silica fume on the workability and the compressive strength of high-performance concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 28, p. 533–547, 1998.

EL-ALFI, E. A.; RADWAN, A. M.; -ABU-EL-NAGA, H. Influence of substitution of ordinary portland cement by silica fume on the hydration of slag-portland cement pastes. **Ceramics**, v. 55, n. 2, p. 147–152, 2011.

ELAHI, A.; BASHEER, P. A. M.; NANUKUTTAN, S. V.; KHAN, Q. U. Z. Mechanical and durability properties of high performance concretes containing supplementary cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 3, p. 292–299, 2010.

ELAKNESWARAN, Y.; NAWA, T.; KURUMISAWA, K. Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 4, p. 340–344, 2009.

EUROPEAN READY MIXED CONCRETE ORGANIZATION (ERMCO). **Ready-mixed concrete industry statistics: year 2016**.

FARAHANI, A.; TAGHADDOS, H.; SHEKARCHI, M. Prediction of long-term chloride diffusion in silica fume concrete in a marine environment. **Cement and Concrete Composites**, v. 59, p. 10–17, 2015.

FARNAM, Y.; WIESE, A.; BENTZ, D.; DAVIS, J. WEISS, J. Damage development in cementitious materials exposed to magnesium chloride deicing salt. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 384–392, 2015.

FARNAM, Y.; ZHANG, B.; EDWARDS, J. W. Evaluating the use of supplementary

cementitious materials to mitigate damage in cementitious materials exposed to calcium chloride deicing salt. **Cement and Concrete Composites**, v. 81, p. 77–86, 2017.

FÉDÉRATION INTERNATIONALE DU BÉTON (FIB). **fib Bulletin 59: Condition control and assessment of reinforced concrete structures**. Lausanne, Suíça.

FELSKE, V. S. et al. **Estudo do concreto armado em uma industria de fertilizantes em situado em zona marinha**. SEMENGO - Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica. **Anais...** Carreiros, RS: 2004. Disponível em: <[http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/1643/ESTUDO DO CONCRETO ARMADO.pdf?sequence=1](http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/1643/ESTUDO_DO_CONCRETO_ARMADO.pdf?sequence=1)>

FLOREA, M. V. A.; BROUWERS, H. J. H. Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 2, p. 282–290, 2012.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 8, p. 1675–1683, 2008.

GENOVÉS, V.; VARGAS, F.; GOSÁLBEZ, J.; CARRIÓN, A.; BORRACHERO, M. V.; PAYÁ, J. Ultrasonic and impact spectroscopy monitoring on internal sulphate attack of cement-based materials. **Materials and Design**, v. 125, p. 46–54, 2017.

GINER, V. T.; IVORRA, S.; BAEZA, F. J.; ZORNOZA, E.; FERRER, B. Silica fume admixture effect on the dynamic properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3272–3277, 2011.

GIVI, A. N.; RASHID, S. A.; AZIZ, F. N. A.; SALLEH, M. A. M. Assessment of the effects of rice husk ash particle size on strength, water permeability and workability of binary blended concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2145–2150, 2010.

GJØRV, O. E. **Durability design of concrete structures in severe environments**. [s.l.] Taylor & Francis, 2009.

GUO, Y.; ZHANG, T.; TIAN, W.; WEI, J.; YU, Q. Physically and chemically bound chlorides in hydrated cement pastes: a comparison study of the effects of silica fume and metakaolin. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 2152–2169, 2019.

HANSSON, C. M.; FRØLUND, T.; MARKUSSEN, J. B. The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts. **Cement and Concrete Research**, v. 15, n. 1, p. 65–73, 1985.

HAQUE, M. N.; WARD, M. A.; YOGENDRAN, V.; LANGAN, B. W. Silica fume in high-strength concrete. **ACI Journal Materials**, v. 84, p. 124–129, 1987.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. Universidade de São Paulo, 1993.

HERMANN, A.; LANGARO, E. A.; SILVA, S. H. L. da; KLEIN, N. S. Particle packing of cement and silica fume in pastes using an analytical model. **Revista IBRACON de**

Estruturas e Materiais, v. 9, n. 1, p. 48–65, 2016.

HOMAN, L.; ABABNEH, A. N.; XI, Y. The effect of moisture transport on chloride penetration in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 1189–1195, 2016.

HOPPE FILHO, J.; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; HELENE, P.; ISAIA, G. C. High-volume fly ash concrete with and without hydrated lime: Chloride diffusion coefficient from accelerated test. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. 3, p. 411–418, 2013.

HOPPE FILHO, J.; GOBI, A.; PEREIRA, E. TANAKA, R. S.; MEDEIROS, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica com cimento cal (IAP), difração de raios-x (DRX) e Chapelle modificado. **Revista Materia**, v. 22, n. 3, 2017a.

HOPPE FILHO, J.; GARCEZ, M. R.; MEDEIROS, M. H. F.; SILVA FILHO, L. C. P.; ISAIA, G. C. Reactivity assessment of residual rice-husk ashes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 6, p. 1–7, 2017b.

HOPPE FILHO, J.; GOBI, A.; PEREIRA, E. TANAKA, R. S.; MEDEIROS, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG). **Revista Materia**, v. 22, n. 3, 2017c.

IBRAHIM, M. A.; SHARKAWI, A. E. D. M.; EL-ATTAR, M. M.; HODHOD, O. A. Assessing the corrosion performance for concrete mixtures made of blended cements. **Construction and Building Materials**, v. 168, p. 21–30, 2018.

INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION (IFA). **Short-Term Fertilizer Outlook 2018-2019 IFA Strategic Forum**. Beijing.

INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION (IFA). **Potassium Products**. Disponível em: <[https://www.ifastat.org/supply/Potassium Products/MOP \(Potash\)>](https://www.ifastat.org/supply/Potassium%20Products/MOP%20(Potash)>). Acesso em: 5 mar. 2020.

ITAMBÉ CIMENTOS. **Relatório de ensaios de cimento - CP V ARI**. Curitiba: 2019.

JAIN, S.; PRADHAN, B. Corrosion performance of steel in self-compacting concrete exposed to chloride environment. In: **Lecture Notes in Civil Engineering**. p. 549–558.

JAMIL, M.; KHAN, M. N. N.; KARIM, M. R.; KAISH, A. B. M. A; ZAIN, M. F. M. Physical and chemical contributions of Rice Husk Ash on the properties of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 128, p. 185–198, 2016.

JIANG, L.; XU, J.; ZHU, Y.; MO, L. Influence of chloride salt type on threshold level of reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 516–521, 2012.

JIANG, L.; LIU, R.; MO, L.; XU, J.; YANG, H. Influence of chloride salt type on critical chloride content of reinforcement corrosion in concrete. **Magazine of Concrete**

Research, v. 65, n. 5, p. 319–331, 2013.

JOSHAGHANI, A.; MOEINI, M. A. Evaluating the effects of sugarcane-bagasse ash and rice-husk ash on the mechanical and durability properties of mortar. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 7, p. 1–14, 2018.

JUENGER, M. C. G.; OSTERTAG, C. P. Alkali – silica reactivity of large silica fume-derived particles. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1389–1402, 2004.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015.

JUNG, M. S.; SARASWATHY, V.; KARTHICK, S.; KATHIRVEL, P. Risk of chloride-induced corrosion of steel in SF concrete exposed to a chloride-bearing environment. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 413–422, 2018.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.

KHAN, M. I. Nanosilica/silica fume. In: SIDDIQUE, R.; CACHIM, P. (Eds.). . **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete**. Woodhead Publishing, 2018. p. 461–491.

KHAN, M. I.; SIDDIQUE, R. Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 57, p. 30–35, 2011.

KHODABAKHSHIAN, A.; GHALEHNOVI, M.; DE BRITO, J.; ASADI SHAMSABADI, E. Durability performance of structural concrete containing silica fume and marble industry waste powder. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 42–60, 2018.

KROPP, J.; HILSDORF, H. K.; GRUBE, H.; ANDRADE, C.; NILSSON L-O. Transport mechanisms and definitions. In: KROPP, J.; HILSDORF, H. K. (Eds.). . **Performance criteria for concrete durability**. Londres: Taylor & Francis, 1995.

KWAN, A. K. H.; WONG, H. H. C. Packing density of cementitious materials: Part 2- packing and flow of OPC + PFA + CSF. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 41, n. 4, p. 773–784, 2008.

LAGERBLAD, B.; UTKIN, P. **UNDISPERSED GRANULATED SILICA FUME IN CONCRETE - CHEMICAL SYSTEM AND DURABILITY PROBLEMS**. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **Anais...**1995

LEI, D.; GUO, L.-P.; SUN, W.; SHU, X.; GUO, X.-L. A new dispersing method on silica fume and its influence on the performance of cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 716–726, 2016.

LI, L. G.; KWAN, A. K. H. Packing density of concrete mix under dry and wet conditions. **Powder Technology**, v. 253, p. 514–521, 2014.

LIM, S.; LEE, H. S.; KAWASHIMA, S. Pore structure refinement of cement paste

incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB). **Materials Characterization**, v. 145, n. August, p. 323–328, 2018.

LIU, J.; WANG, X.; QIU, Q.; OU, G.; XING, F. Understanding the effect of curing age on the chloride resistance of fly ash blended concrete by rapid chloride migration test. **Materials Chemistry and Physics**, v. 196, p. 315–323, 2017.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

MA, J.; LI, Z.; ZHANG, Y.; DEMOPOULOS, G. P. Desilication of sodium aluminate solution by Friedel's salt (FS: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 3–4, p. 225–230, 2009.

MAAS, A. J.; IDEKER, J. H.; JUENGER, M. C. G. Alkali silica reactivity of agglomerated silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 166–174, 2007.

MADANDOUST, R.; RANJBAR, M. M.; MOGHADAM, H. A.; MOUSAVI, S. Y. Mechanical properties and durability assessment of rice husk ash concrete. **Biosystems Engineering**, v. 110, p. 144–152, 2011.

MALHOTRA, V. M.; ZHANG, M.-H. High-Performance Concrete Incorporating Rice Husk Ash as a Supplementary Cementing Material. **ACI Materials Journal**, v. 93, n. 6, p. 629–636, 1996.

MANERA, M.; VENNESLAND, Ø.; BERTOLINI, L. Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume. v. 50, p. 554–560, 2008.

MEDDAH, M. S.; ISMAIL, M. A.; EL-GAMAL, S.; FITRANI, H. Performances evaluation of binary concrete designed with silica fume and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 400–412, 2018.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; DE LIMA, M. G.; DE BRITO, P. C.; MEDEIROS, M. H. F. Chloride penetration into concrete in an offshore platform-analysis of exposure conditions. **Ocean Engineering**, v. 103, p. 78–87, 2015.

MEDEIROS, M. H. F. DE; RAISDORFER, J. W.; HOPPE FILHO, J.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Partial replacement and addition of fly ash in Portland cement: influences on carbonation and alkaline reserve. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2017.

MEDEIROS, M. H. F. DE; RAISDORFER, J. W.; HOPPE FILHO, J. Influência da sílica ativa e do metacaulim na velocidade de carbonatação do concreto: relação com resistência, absorção e relação a/c. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 4, p. 125–139, 2017.

MEDEIROS, M. H. F. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloretos**. Universidade de São Paulo, 2008.

MEDEIROS, M. H. F.; GOBBI, A.; RÉUS, G.; HELENE, P. Reinforced concrete in

marine environment: Effect of wetting and drying cycles, height and positioning in relation to the sea shore. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 452–457, 2013.

MEDEIROS, M. H. F.; FILHO, J. H.; HELENE, P. Influence of the slice position on chloride migration tests for concrete in marine conditions. **Marine Structures**, v. 22, n. 2, p. 128–141, 2009.

MEDEIROS, M. H. F.; HELENE, P. Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1476–1484, 2009.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Ibracon, 2014.

MEJÍA, R.; DELVASTO, S.; GUITÉRREZ, C.; TALERO, R. Chloride diffusion measured by a modified permeability test in normal and blended cements. **Advances in Cement Research**, v. 15, n. 3, p. 113–118, 2003.

MITHCELL, D. R. G.; HINCZAK, I.; DAY, R. A. INTERACTION OF SILICA FUME WITH CALCIUM HYDROXIDE SOLUTIONS. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1571–1584, 1998.

MONZO, J.; PAYA, J.; BORRACHERO, M. V. Effect of sonication on the reactivity of silica fume in Portland cement mortars. **Advances in Cement Research**, v. 23, n. 1, 2011.

MULLER, A. C. A.; SCRIVENER, K. L.; SKIBSTED, J.; GAJEWICZ, A. M.; MCDONALD, P. J. Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from ^1H NMR relaxometry. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 116–125, 2015.

NT BUILD. **NT BUILD 492: Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments**NORDTEST, , 1999.

OLIVEIRA, L. A. M. DE. Mineração para o Agronegócio. In: **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2009. p. 569–576.

OTIENO, M.; IKOTUN, J.; BALLIM, Y. Experimental investigations on the effect of concrete quality, exposure conditions and duration of initial moist curing on carbonation rate in concretes exposed to urban, inland environment. **Construction and Building Materials**, v. 246, 2020.

OUDJIT, M. N.; ARROUDJ, K.; BALI, A. Influence des fumées de silice sur l'évolution de l'hydratation des pâtes de chaux ou de Ciment Portland. **Materials and Structures/Matériaux et Constructions**, v. 40, n. 7, p. 703–710, 2007.

PAGE, C. L.; VENNESLAND. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes. **Matériaux et Constructions**, v. 16, n. 1, p. 19–25, 1983.

PARK, K. B.; KWON, S. J.; WANG, X. Y. Analysis of the effects of rice husk ash on the hydration of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 196–205, 2016.

PHILIPPIDIS, T. P.; AGGELIS, D. G. Experimental study of wave dispersion and attenuation in concrete. **Ultrasonics**, v. 43, n. 7, p. 584–595, 2005.

PLUSQUELLEC, G.; NONAT, A. Interactions between calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium chloride, bromide and nitrate. **Cement and Concrete Research**, v. 90, p. 89–96, 2016.

POURSAEE, A.; LAURENT, A.; HANSSON, C. M. Corrosion of steel bars in OPC mortar exposed to NaCl, MgCl₂ and CaCl₂: Macro- and micro-cell corrosion perspective. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 3, p. 426–430, 2010.

PRASITTISOPIN, L.; TREJO, D. Performance Characteristics of Blended Cementitious Systems Incorporating Chemically Transformed Rice Husk Ash. **Advances in Civil Engineering Materials**, v. 6, n. 1, p. 20160001, 2017.

PROCEQ. **Pundit® ultrasonic pulse velocity and pulse echo tomography**. Disponível em: <<https://www.proceq.com/compare/pundit-ultrasonic-pulse-velocity-and-pulse-echo-testing/>>. Acesso em: 31 mar. 2020.

QIAO, C.; NI, W.; WANG, Q.; WEISS, J. Chloride diffusion and wicking in concrete exposed to NaCl and MgCl₂ solution. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 3, 2018.

RADWAN, A. M.; ALFI, E. A. EL; OTHMAN, R. M. Influence of substitution of ordinary Portland cement by silica fume in the durability of slag Portland cement pastes in sea water. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 7, n. 3, p. 283–291, 2012.

RAISDORFER, J. W. **Influência da adição ou substituição de adições minerais ao cimento Portland: efeitos na carbonatação, absorção capilar e resistividade de concretos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2015.

RAMASAMY, V. Compressive strength and durability properties of Rice Husk Ash concrete. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 16, n. 1, p. 93–102, 2012.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLERE, M. A.; DRON, R. **Appreciation of pozzolanic reactivity of minor components**. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. **Anais...**Paris: 1980.

RODRÍGUEZ, E. D.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J. M. Increase of the reactivity of densified silica fume by sonication treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 1099–1107, 2012a.

RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; PAYÁ, J. M.; MONZÓ, J. M.; BORRACHERO, M. V. Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume. **Journal of Materials in Civil Engineering**, p. 1295–1305, 2012b.

SADRMOMTAZI, A.; SOBHANI, J.; MIRGOZAR, M. A.; NAJIMI, M. Properties of multi-

strength grade EPS concrete containing silica fume and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 211–219, 2012.

SADRMOMTAZI, A.; TAHMOURESI, B.; KHOSHKBIJARI, R. K. Effect of fly ash and silica fume on transition zone, pore structure and permeability of concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 70, n. 10, p. 519–532, 2018.

SADRMOMTAZI, A.; TAHMOURESI, B.; SARADAR, A. Effects of silica fume on mechanical strength and microstructure of basalt fiber reinforced cementitious composites (BFRCC). **Construction and Building Materials**, v. 162, 2018.

SARASWATHY, V.; SONG, H. Corrosion performance of rice husk ash blended concrete. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 1779–1784, 2007.

SAUTSOS, M. N.; DOMONE, P. L. J. Strength development of low water-binder ratio mixes incorporating mineral admixtures. **Utilization of high-strength concrete**, v. 2, p. 945–952, 1993.

SELEEM, H. E. H.; RASHAD, A. M.; EL-SABBAGH, B. A. Durability and strength evaluation of high-performance concrete in marine structures. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 878–884, 2010.

SHANNAG, M. J. High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, p. 399–406, 2000.

SHARMA, K. K.; DEO, R. N.; KUMAR, A.; MAMUN, K. Rebar corrosion due to chlorides in synergy with sodium , potassium , and magnesium. **Construction and Building Materials**, v. 165, p. 533–540, 2018.

SHI, C.; YUAN, Q.; HE, F.; HU, X. Factors affecting chlorides transport in cement-based materials. In: **Transport and Interactions of Chlorides in Cement-based Materials**. Nova Iorque: CRC Press, 2019. p. 295.

SHI, X.; YANG, Z.; LIU, Y.; CROSS, D. Strength and corrosion properties of Portland cement mortar and concrete with mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 3245–3256, 2011.

SILVA, N. **Chloride Induced Corrosion of Reinforcement Steel in Concrete**. Chalmers University of Technology, 2013.

SILVA, T. J. Mecanismos de transporte de massa no concreto. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011.

SINGH, B. Rice husk ash. In: SIDDIQUE, R.; CACHIM, P. (Eds.). **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete**. Woodhead Publishing, 2018. p. 417–460.

SOBHANI, J.; NAJIMI, M. Electrochemical impedance behavior and transport properties of silica fume contained concrete. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 910–918, 2013.

SONG, Z.; JIANG, L.; CHU, H.; XIONG, C.; LIU, R.; YOU, L. Modeling of chloride

diffusion in concrete immersed in CaCl_2 and NaCl solutions with account of multi-phase reactions and ionic interactions. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 1–9, 2014.

SONG, Z.; JIANG, L.; LIU, J.; LIU, J. Influence of cation type on diffusion behavior of chloride ions on concrete. **Construction and Building Materials**, v. 99, p. 150–158, 2015.

SOUZA, D. J. DE. **Capacidade de adições minerais em mitigar o ataque por sulfatos de sódio e magnésio em argamassas de cimento Portland**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2016.

SU, X.-P.; WANG, Q. Corrosion damage of concrete under multi-salt soaking, freezing-thawing and dry-wet cycles. **Journal of Jilin University**, v. 45, n. 1, p. 112–120, 2015.

TANG, S. W.; YAO, Y.; ANDRADE, C.; LI, Z. J. Recent durability studies on concrete structure. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 143–154, 2015.

THOMAS, M. D. A.; HOOTON, R. D.; SCOTT, A.; ZIBARA, H. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 1–7, 2012.

TRAN, V. Q.; SOIVE, A.; BONNET, S.; KHELIDJ, A. A numerical model including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation in order to explain cation type effect on chloride binding capability of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 608–618, 2018.

VAN, V.; RÖBLER, C.; BUI, D.; LUDWING, H. Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 208–216, 2013.

WANG, D.; ZHOU, X.; FU, B.; ZHANG, L. Chloride ion penetration resistance of concrete containing fly ash and silica fume against combined freezing-thawing and chloride attack. v. 169, p. 740–747, 2018.

WANG, H.; HE, S.; FEI, C. Deterioration Performance of Damaged Concrete Beams under Freezing- thawing Cycle and Chloride Environment in Coastal Cities Deterioration Performance of Damaged Concrete Beams under Freezing-thawing Cycle and Chloride Environment in Coastal Cities. **Journal of Coastal Research**, v. 83, p. 295–299, 2018.

WANG, X. Evaluation of compressive strength of hardening silica fume blended concrete. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 5953–5961, 2013.

WANG, X.; HUANG, J.; DAI, S.; MA, B.; TAN, H.; JIANG, Q. Effect of silica fume particle dispersion and distribution on the performance of cementitious materials: A theoretical analysis of optimal sonication treatment time. **Construction and Building Materials**, v. 212, p. 549–560, 2019.

WEERDT, K. DE; COLOMBO, A.; COPPOLA, L.; JUSTNES, H.; GEIKER, M. R. Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 196–202, 2015.

WEERDT, K. DE; LOTHENBACH, B.; GEIKER, M. R. Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 80–89, 2019.

XU, J.; JIANG, L.; WANG, W.; JIANG, Y. Influence of CaCl_2 and NaCl from different sources on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 2, p. 663–669, 2011.

XU, W.; LO, T. Y.; WANG, W.; OUYANG, D.; WANG, P.; XING, F. Pozzolanic reactivity of silica fume and ground rice husk ash as reactive silica in a cementitious system: A comparative study. **Materials**, v. 9, n. 3, p. 1–14, 2016.

YAJUN, J.; CAHYADI, J. H. Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1543–1548, 2003.

YUAN, Q.; SHI, C.; SCHUTTER, G. D.; AUDENAERT, K.; DENG, D. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 1–13, 2009.

ZAREEI, S. A.; AMERI, F.; DOROSTKAR, F.; AHMADI, M. Rice husk ash as a partial replacement of cement in high strength concrete containing micro silica: Evaluating durability and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 7, p. 73–81, 2017.

ZHANG, W. M.; BA, H. J. Effect of silica fume addition and repeated loading on chloride diffusion coefficient of concrete. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 46, n. 7, p. 1183–1191, 2013.

ZHANG, Z.; ZHANG, B.; YAN, P. Comparative study of effect of raw and densified silica fume in the paste, mortar and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 82–93, 2016.

ZHOU, Y.; GENCTURK, B.; WILLAM, K.; ATTAR, A. Carbonation-Induced and Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete Structures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 9, 2015.

ZHU, Q.; JIANG, L.; CHEN, Y.; XU, J.; MO, L. Effect of chloride salt type on chloride binding behaviour of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 512–517, 2012.

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS

As propriedades e resultados dos ensaios de caracterização realizados no agregado miúdo, apresentados no item 3.5.3, seguem descritos nas Tabelas A.1 a A.4.

Tabela A.0.1 – Ensaio de granulometria do agregado miúdo

Peneiras		Massa Retida (g)		Média (g)	% retida média	% acumulada	% passante
Nº	Nº (mm)						
1/4"	6,3	0,90	2,50	1,70	0,17	0,17	99,83
4	4,8	11,20	11,30	11,25	1,13	1,30	98,70
8	2,4	98,10	94,60	96,35	9,64	10,94	89,06
16	1,2	209,60	215,60	212,60	21,28	32,22	67,78
30	0,6	210,90	216,50	213,70	21,39	53,61	46,39
50	0,3	211,70	212,40	212,05	21,23	74,84	25,16
100	0,15	183,50	178,80	181,15	18,13	92,97	7,03
200	0,075	60,80	56,20	58,50	5,86	98,82	1,18
Fundo		12,60	10,90	11,75	1,18	100,00	0,00
Total		999,30	998,80	999,05			

Tabela A. 1 – Ensaio de massa específica da areia

Massa (g)			Média (g)	Massa específica seca (g/cm³)	Massa esp. sup. saturada seca (g/cm³)
M ₁	990,60	1033,40	1012	2,38	2,37
M ₂	1277,00	1325,00	1301		
M _{SECA}	248,86	248,76	248,81		

Tabela A. 2 – Ensaio de absorção de água do agregado miúdo

Massa (g)			Média (g)	Absorção de água (%)
M _{INICIAL}	250	250	250	0,478
M _{FINAL}	248,86	248,76	248,81	

Tabela A. 3 – Ensaio de material pulverulento do agregado miúdo

Massa (g)			Média (g)	Material pulverulento (%)
M _{INICIAL}	1008,04	1019,31	1013,675	2,43
M _{FINAL}	981,54	997,64	989,59	

As propriedades e resultados dos ensaios de caracterização realizados no agregado graúdo, apresentados no item 3.5.4, seguem descritos nas Tabelas A.5 a A.7.

Tabela A. 4 – Ensaio de granulometria do agregado graúdo

Peneiras		Massa Retida (g)		Média (g)	% retida média	% acumulada	% passante
Nº	Nº (mm)						
1"	19,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
1"	12,5	2,00	0,00	1,00	0,05	0,05	99,95
3/8"	9,5	125,80	106,60	116,20	5,81	5,86	94,14
1/4"	6,3	1038,60	1099,50	1069,05	53,46	59,33	40,67
4	4,8	767,60	723,20	745,40	37,28	96,60	3,40
8	2,4	64,70	71,10	67,90	3,40	100,00	0,00
16	1,2	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
30	0,6	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
50	0,3	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
100	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
200	0,075	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
Fundo		0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
Total		1998,70	2000,40	1999,55	100,00		

Tabela A. 5 – Ensaio de massa específica e absorção de água do agregado graúdo

Massa (g)			Média (g)	Massa específica seca (g/cm³)	Massa esp. sup. saturada seca (g/cm³)	Massa esp. aparente (g/cm³)	Absorção (%)
M _{seca}							
M _{seca}	1997,34	1989,54	1993,44	2,74	2,76	2,79	0,623
M _{água}	1281,24	1275,73	1278,485				
M _{sss}	2011,65	2000,07	2005,86				

Tabela A. 6 – Ensaio de material pulverulento do agregado graúdo

Massa (g)			Média (g)	Material pulverulento (%)
M _{INICIAL}				
M _{INICIAL}	2506,91	2508,5	2507,705	0,54
M _{FINAL}	2492,66	2495,57	2494,115	

APÊNDICE B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA A LASER DA SÍLICA ATIVA

A distribuição granulométrica e o histograma de frequências em relação ao diâmetro das partículas, obtidos através do ensaio de granulometria à laser realizado no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG, são apresentados nas Figuras B.1 a B5.

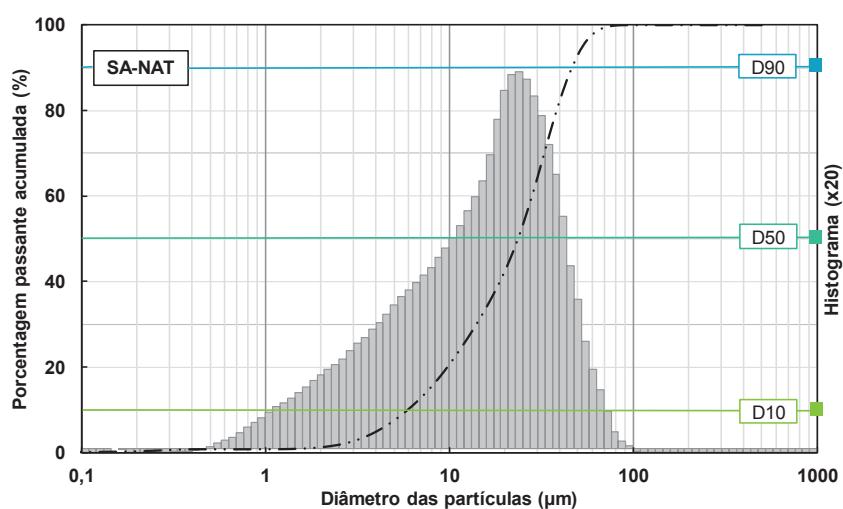


Figura B.0.1 – Distribuição granulométrica da sílica ativa no estado natural (SA-NAT).

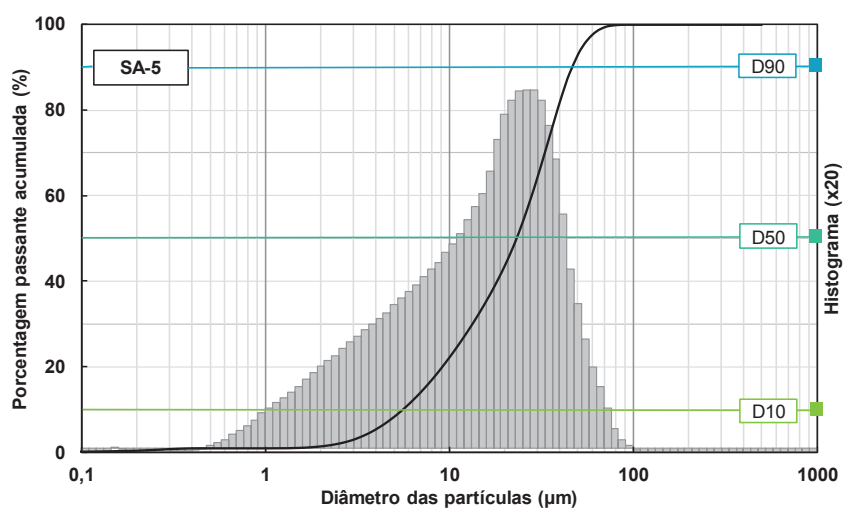


Figura B.0.2 – Distribuição granulométrica da sílica ativa após moagem durante 5 minutos (SA-5).

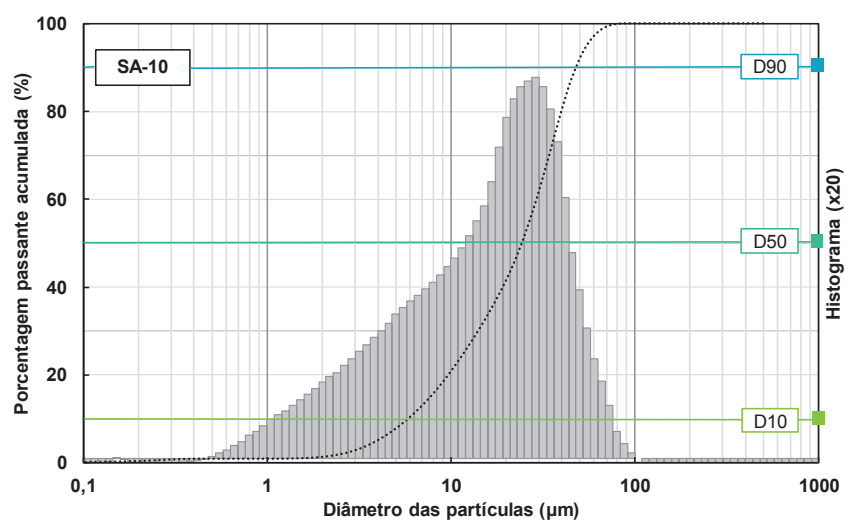


Figura B.0.3 – Distribuição granulométrica da sílica ativa após moagem durante 10 minutos (SA-10).

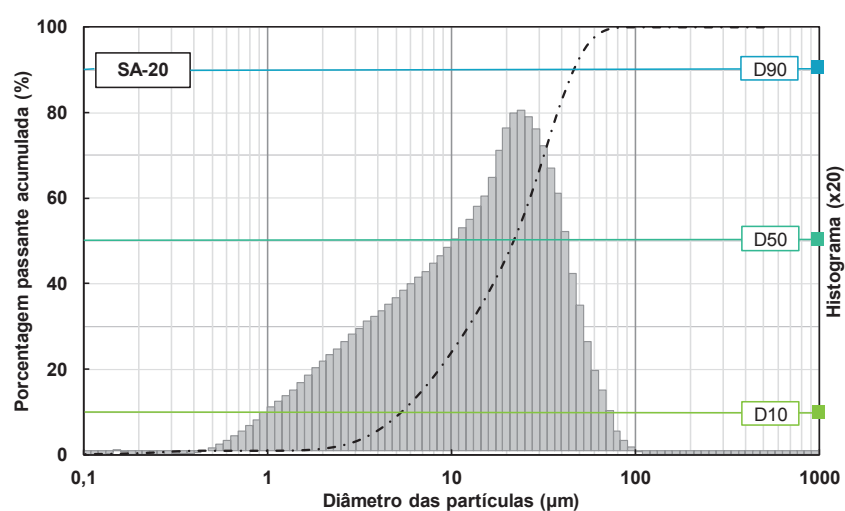


Figura B.0.4 – Distribuição granulométrica da sílica ativa após moagem durante 20 minutos (SA-20).

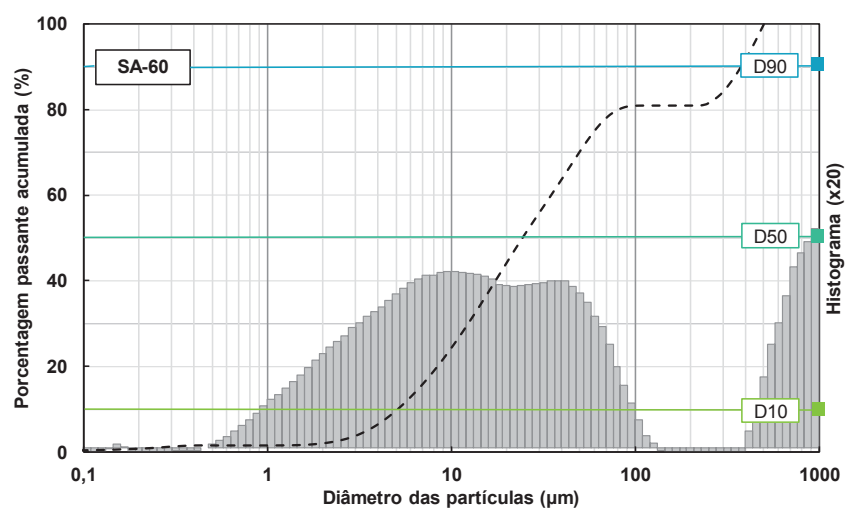


Figura B.0.5 – Distribuição granulométrica da sílica ativa após moagem durante 60 minutos (SA-60).

APÊNDICE C - ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS PROPRIEDADES DAS PASTAS CIMENTÍCIAS EM ESTUDO NO CAPÍTULO 4

A análise múltipla de médias pelo teste de Tukey (95% de confiança) para os ensaios de resistência à tração na flexão e resistência a compressão das pastas cimentícias contendo 15% de sílica ativa, seguem apresentados pelas Figuras C.1 a C.4.

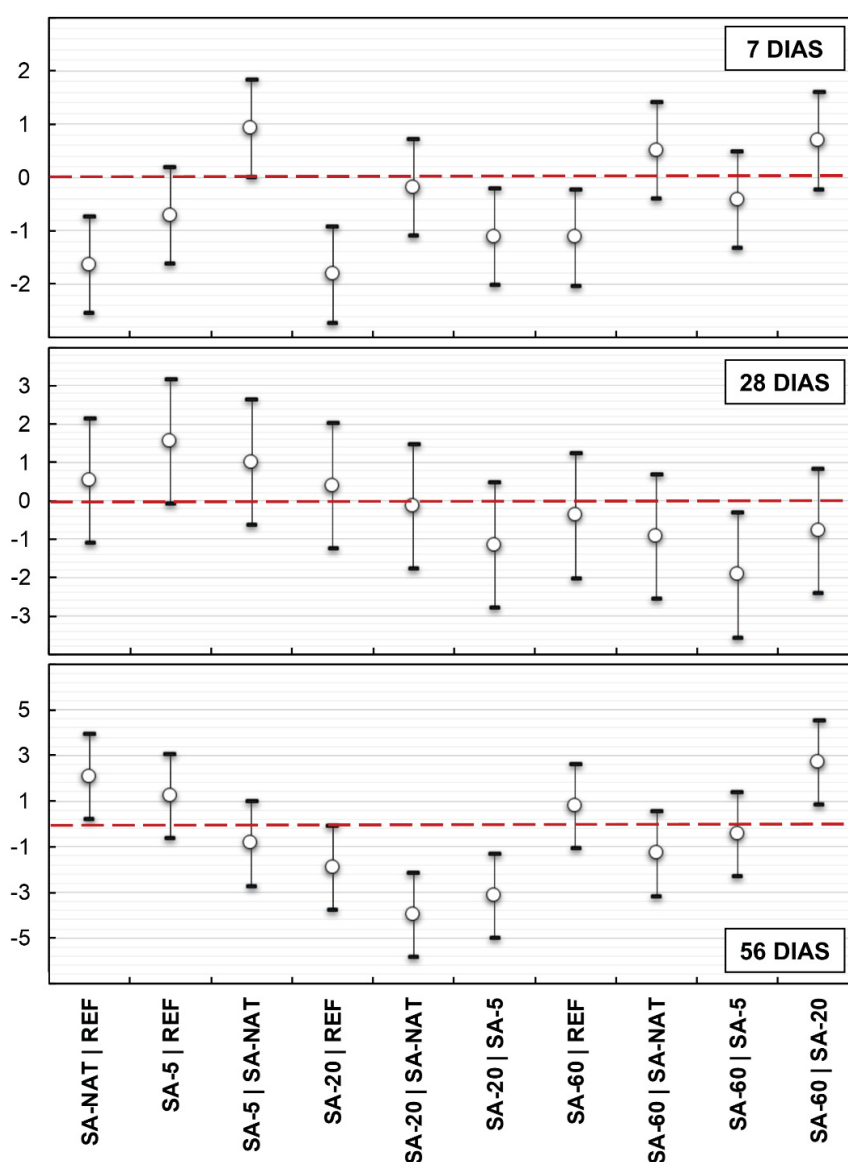


Figura C. 1 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de resistência à tração na flexão considerando as interações entre as composições nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

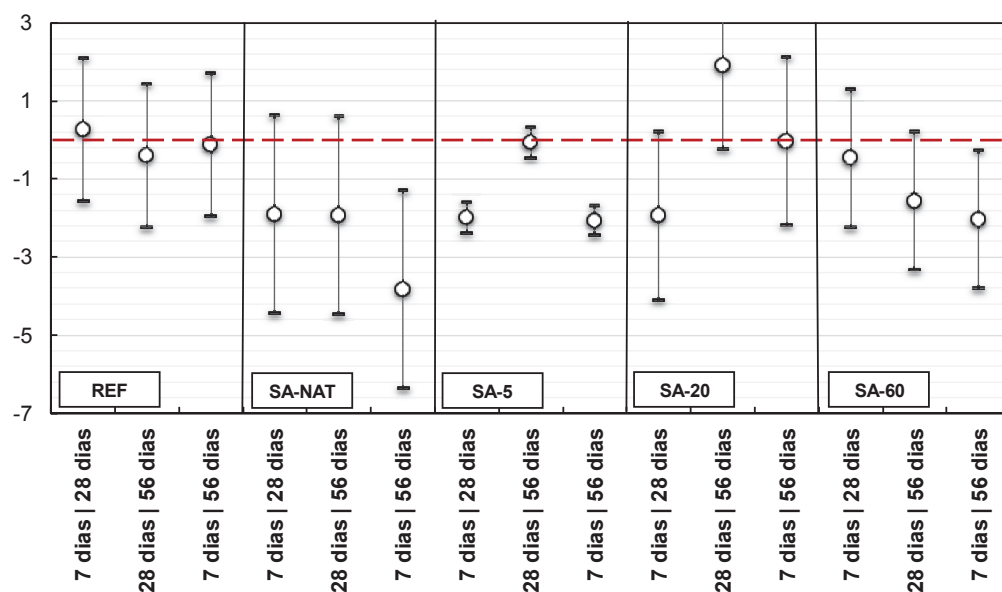


Figura C. 2 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de resistência à tração na flexão considerando as interações entre as diferentes idades de uma mesma série (95% de confiabilidade).

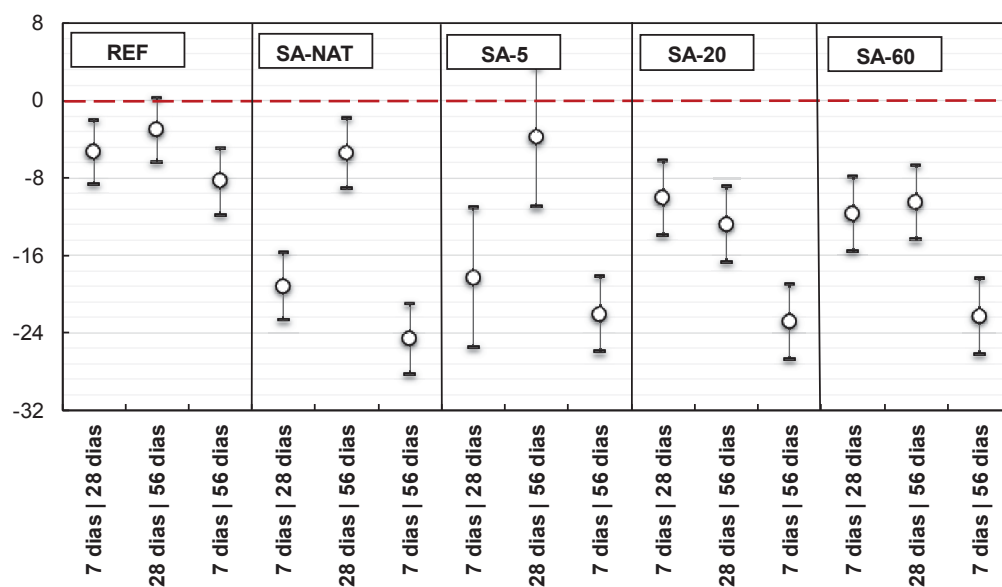


Figura C. 3 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de resistência à compressão considerando as interações entre as diferentes idades de uma mesma série (95% de confiabilidade).

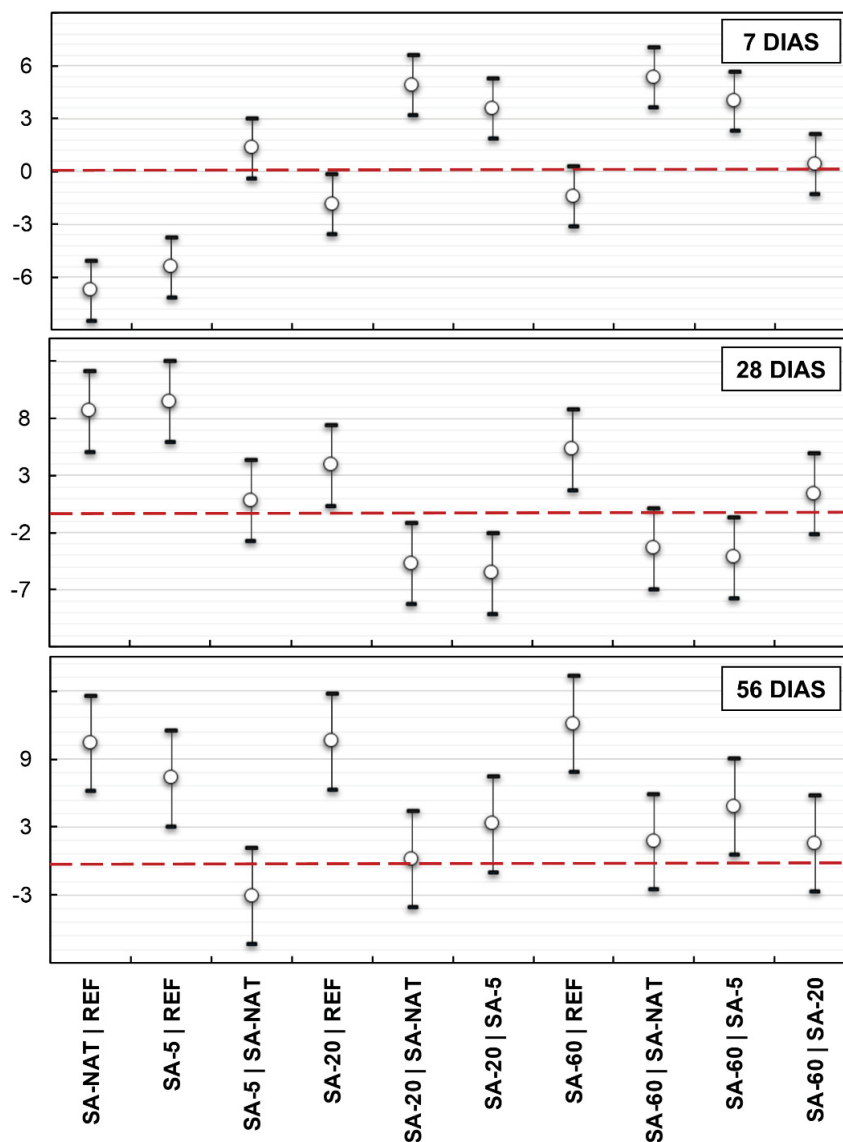


Figura C. 4 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de resistência à compressão considerando as interações entre as composições nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

A análise múltipla de médias (teste de Tukey, 95% de confiança) dos valores de módulo de elasticidade dinâmico determinados através do ensaio de ultrassom nas pastas cimentícias, segue representada nas Figuras C. 5 e C. 6.

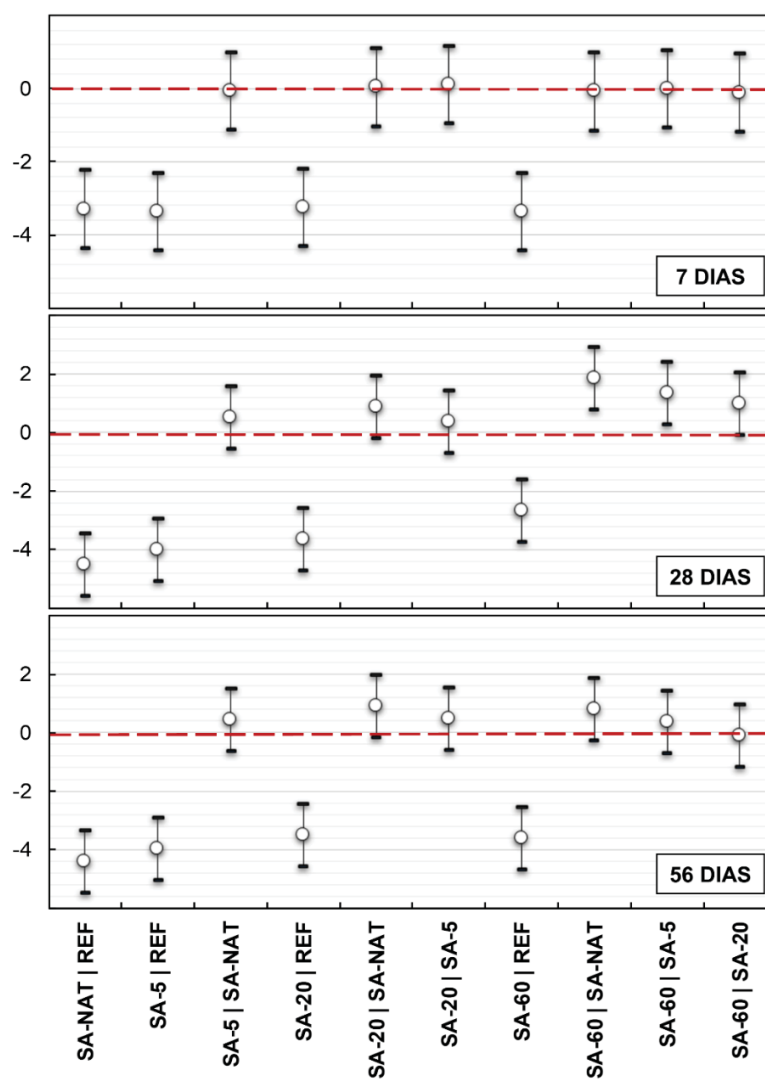


Figura C. 5 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de módulo de elasticidade dinâmico considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

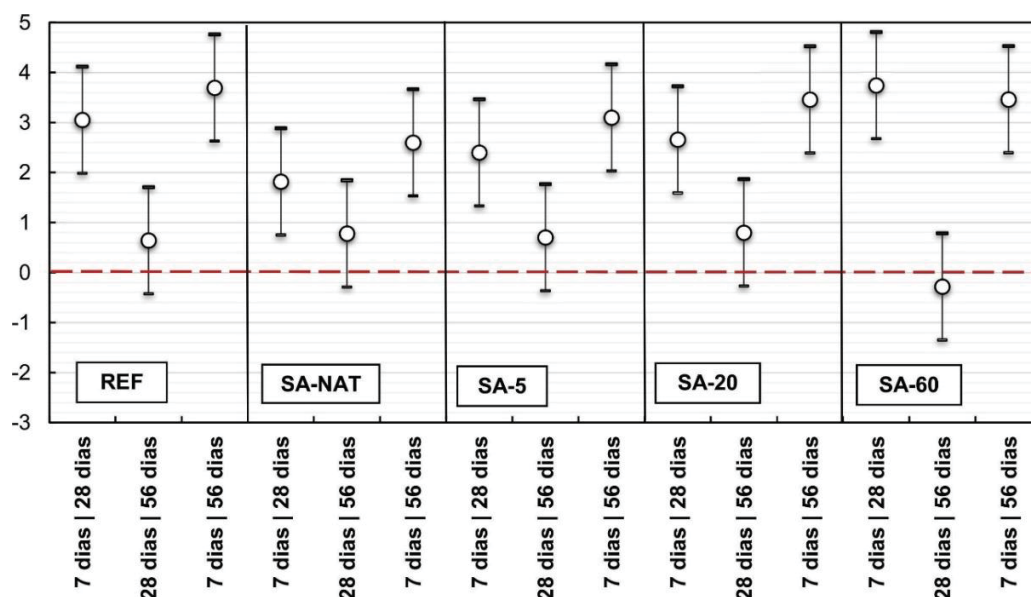


Figura C. 6 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de módulo de elasticidade dinâmico considerando as interações entre as diferentes idades de uma mesma série (95% de confiabilidade).

A análise múltipla de médias (teste de Tukey, 95% de confiança) dos valores de porosidade aparente ao longo do tempo são apresentados nas Figuras C. 7 e C. 8.

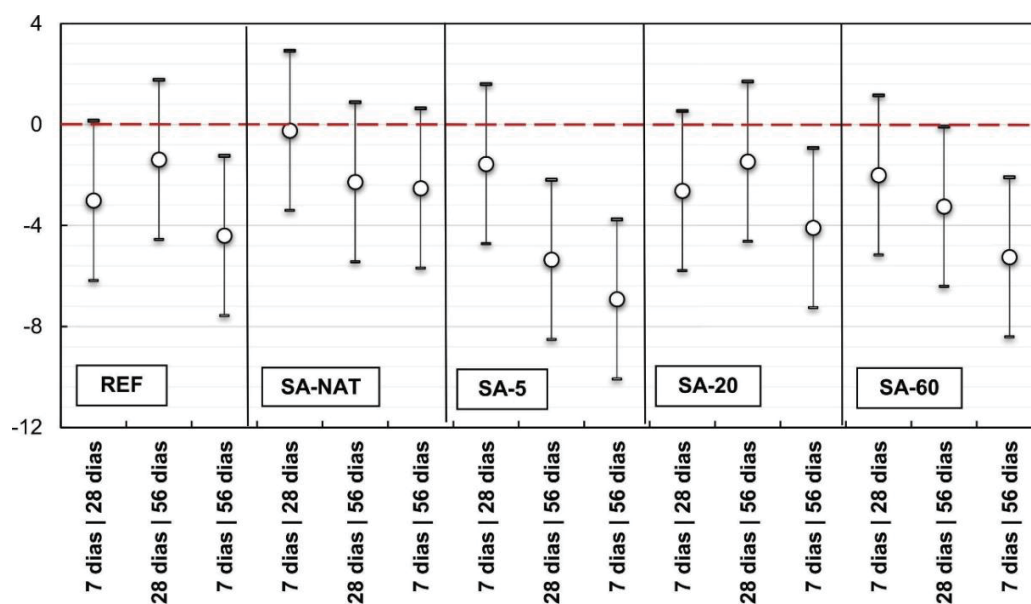


Figura C. 7 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de porosidade aparente considerando as interações entre as diferentes idades de uma mesma série (95% de confiabilidade).

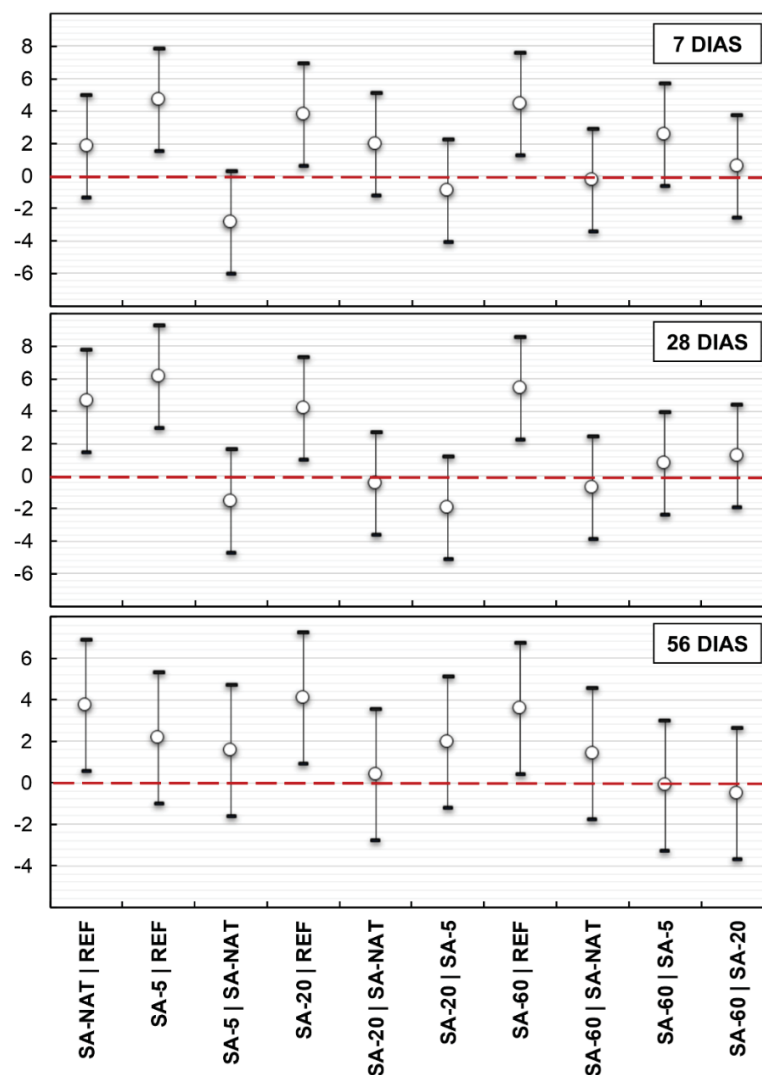


Figura C. 8 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de porosidade aparente considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

A análise múltipla de médias (teste de Tukey, 95% de confiança) dos dados referentes ao teor de portlandita remanescente ao longo do tempo, obtidos por meio da titulação, são apresentados nas Figuras C. 9 e C. 10.

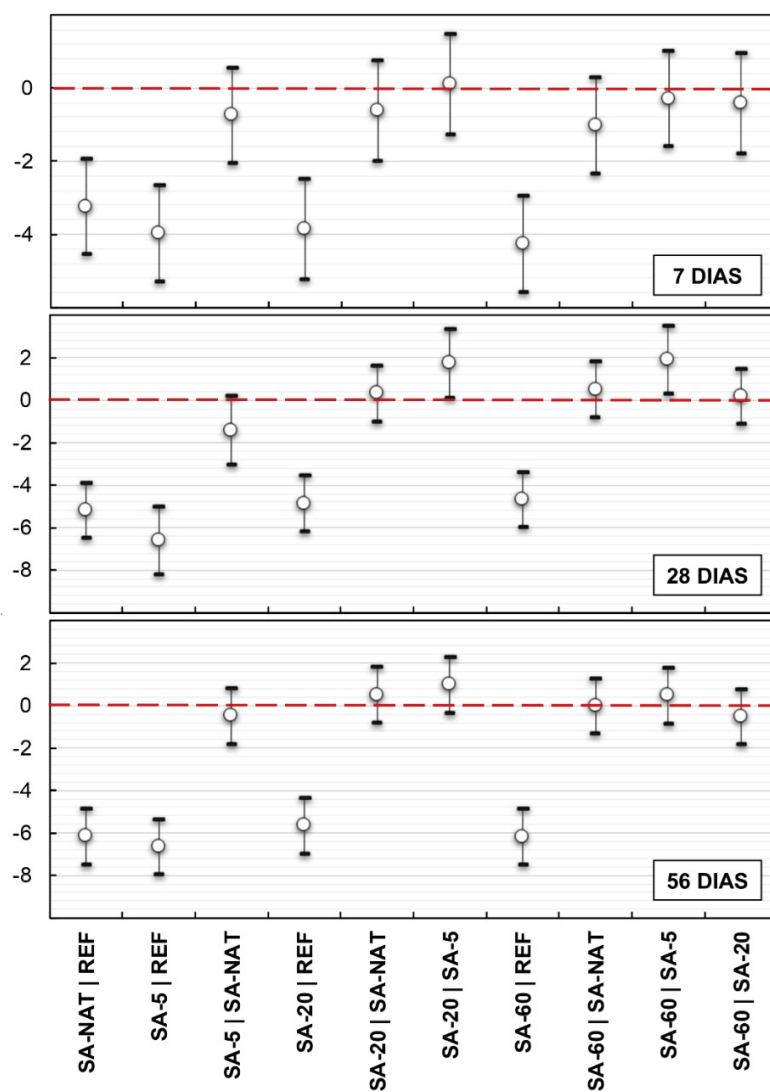


Figura C. 9 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de teor de portlandita remanescente considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

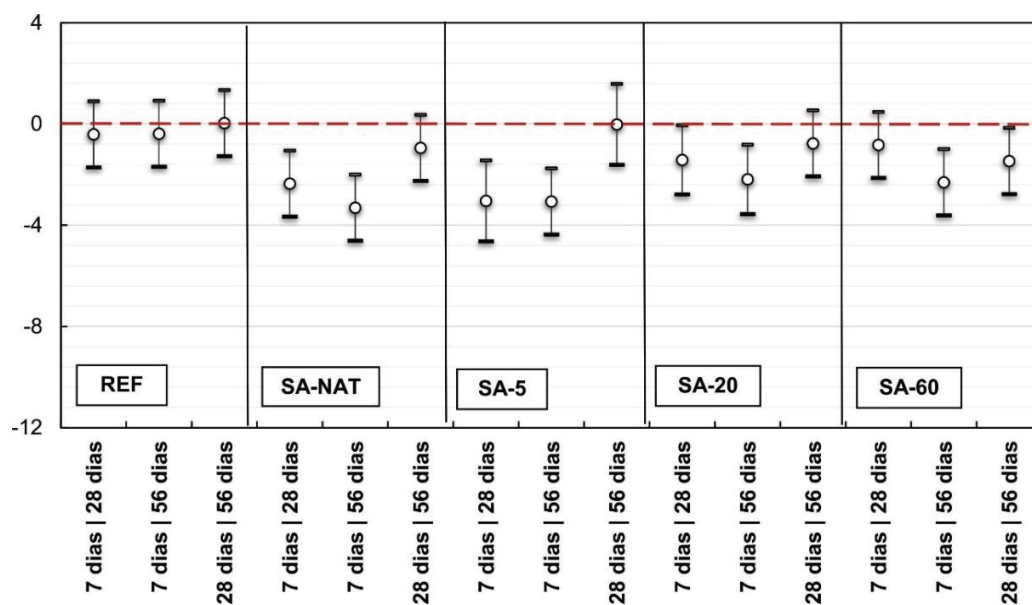


Figura C. 10 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de teor de portlandita remanescente considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

APÊNDICE D – ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS PROPRIEDADES DOS CONCRETOS EM ESTUDO NO CAPÍTULO 5

A análise múltipla de médias pelo teste de Tukey para o ensaio de resistência à compressão dos concretos contendo sílica ativa e sílica de casca de arroz em diferentes teores de substituição, seguem apresentados pelas Figuras D.1 a D.6.

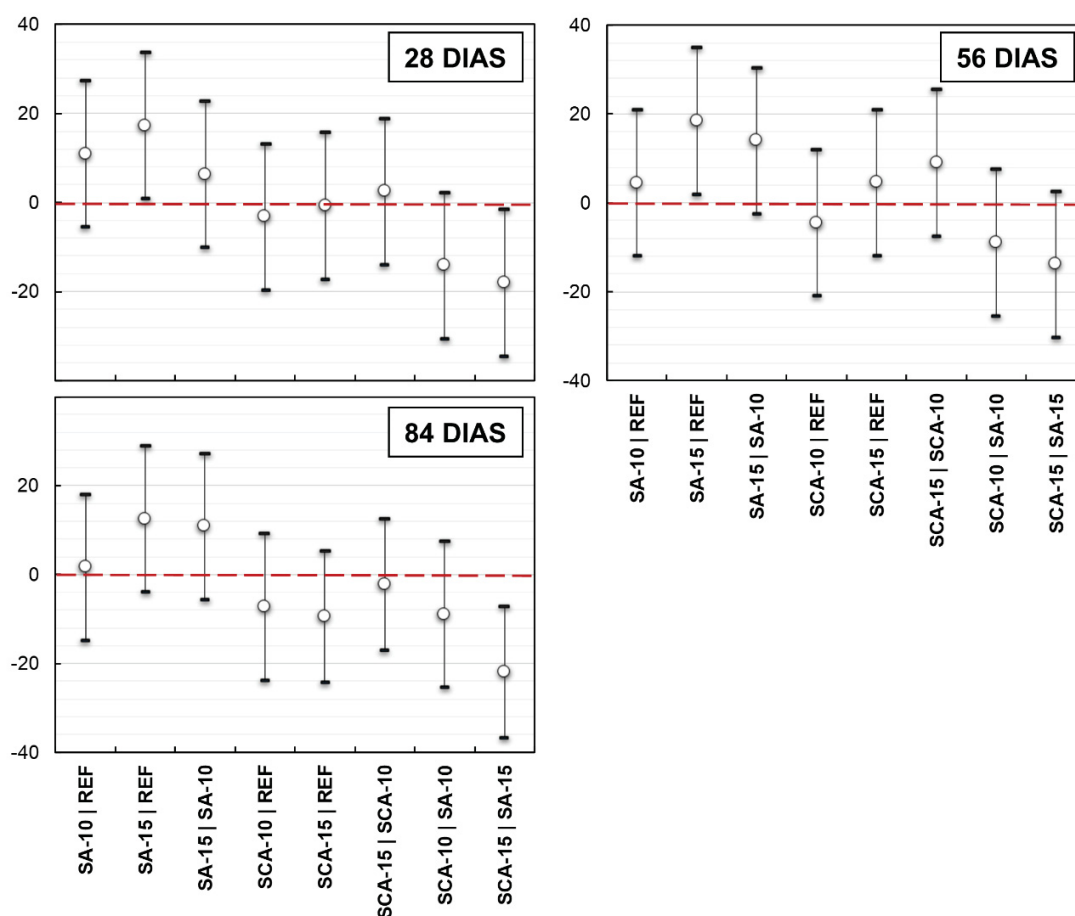


Figura D. 1 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados resistência à compressão considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

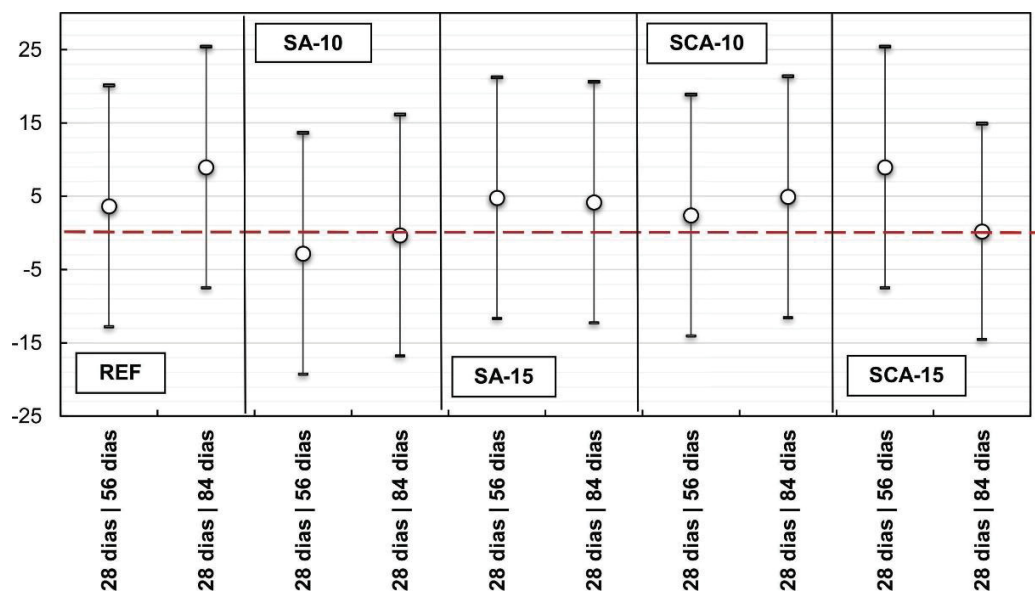


Figura D. 2 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de resistência à compressão considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

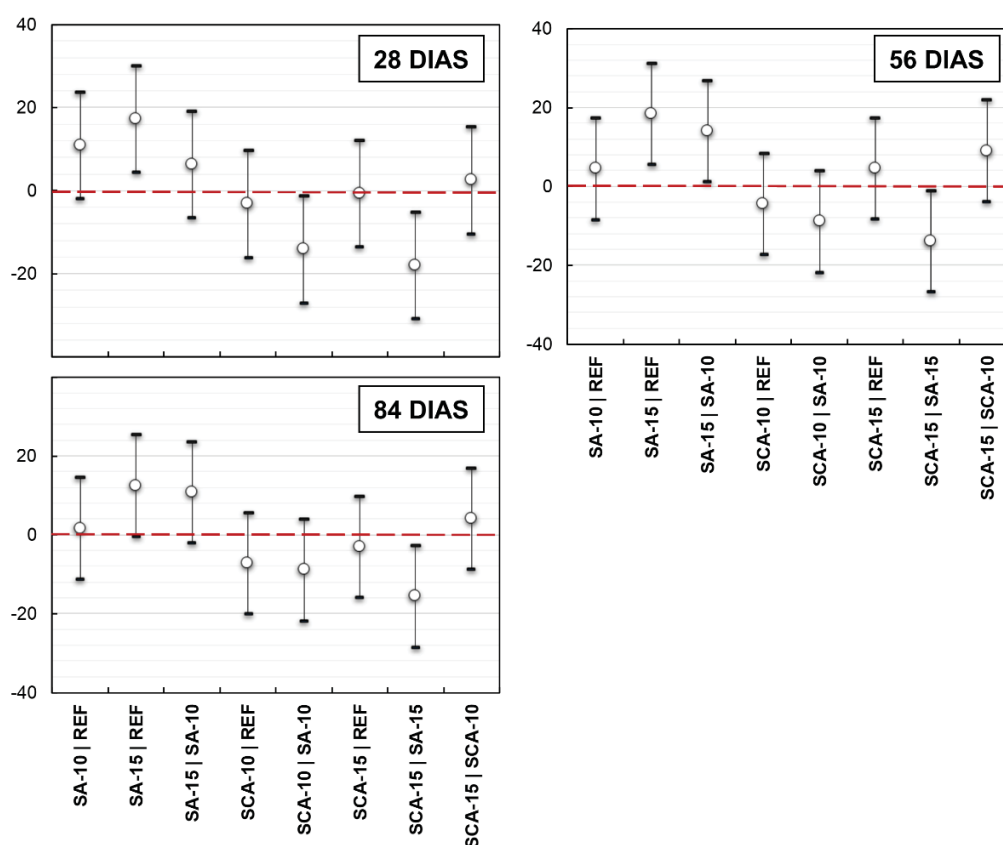


Figura D. 3 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de resistência à compressão considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (90% de confiabilidade).

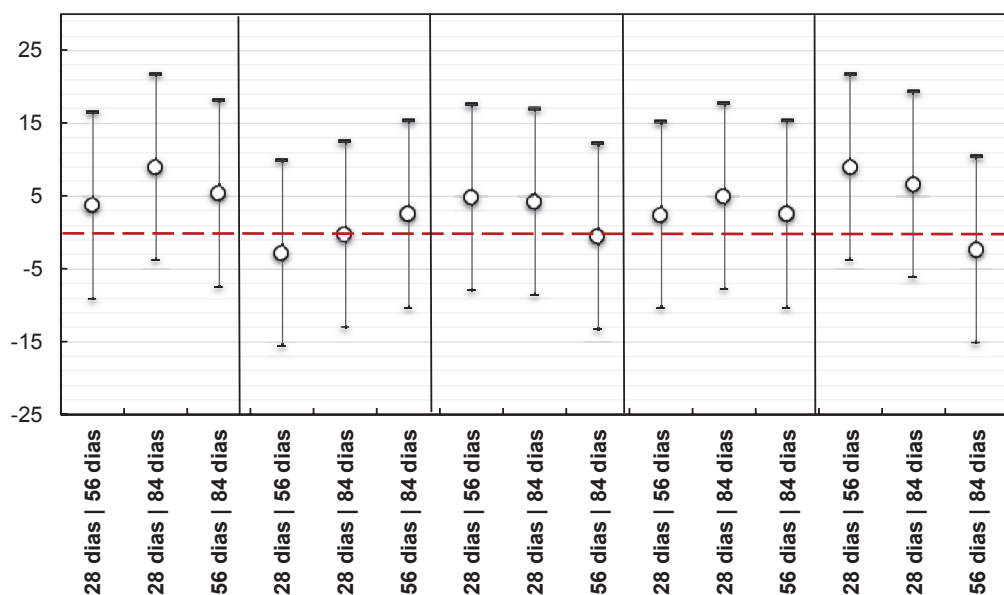


Figura D. 4 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de resistência à compressão considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (90% de confiabilidade).

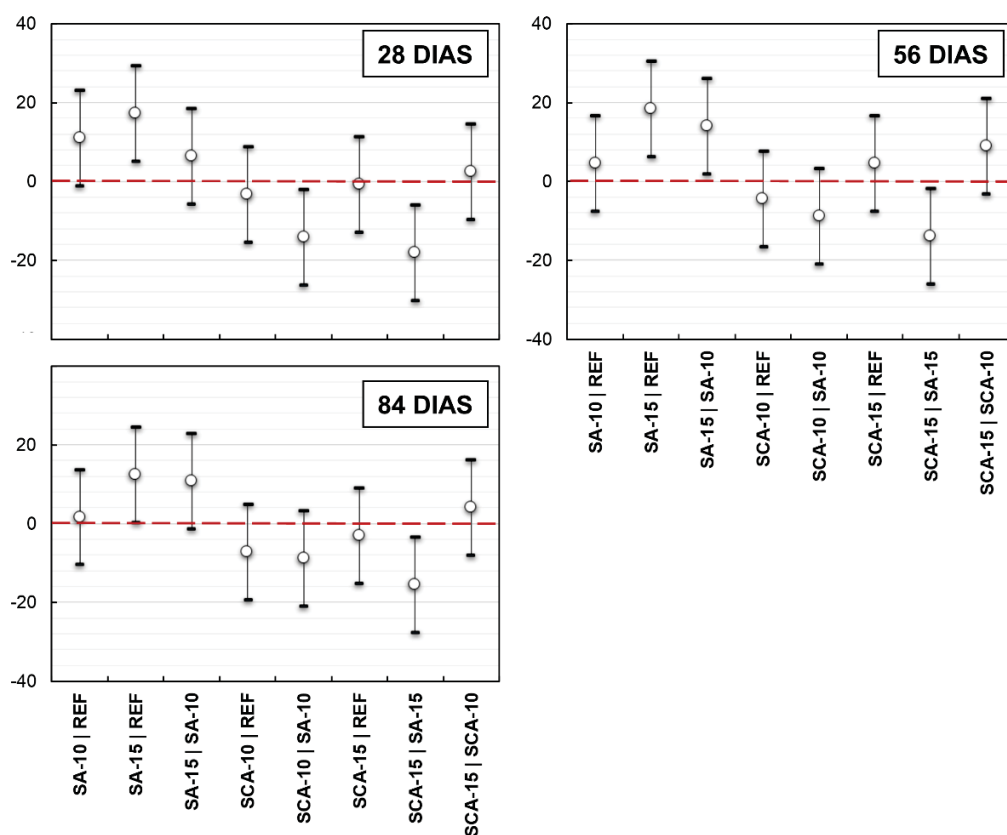


Figura D. 5 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de resistência à compressão considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (85% de confiabilidade).

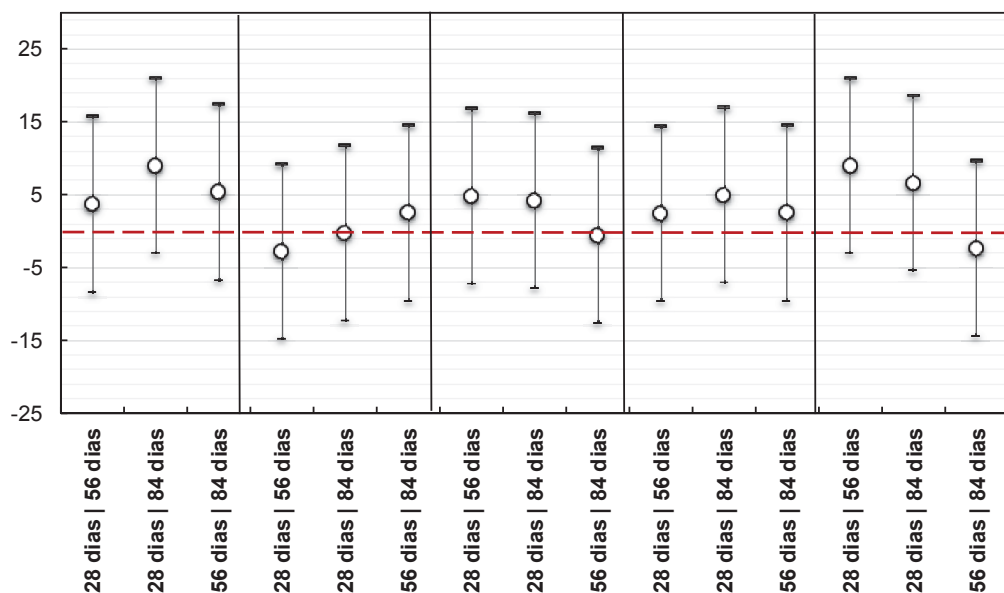


Figura D. 6 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de resistência à compressão considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (85% de confiabilidade).

A análise múltipla de médias pelo teste de Tukey (95% de confiança) para os mecanismos de transporte de água dos concretos (absorção por imersão e absortividade), seguem apresentados nas Figuras D.7 a D.10.

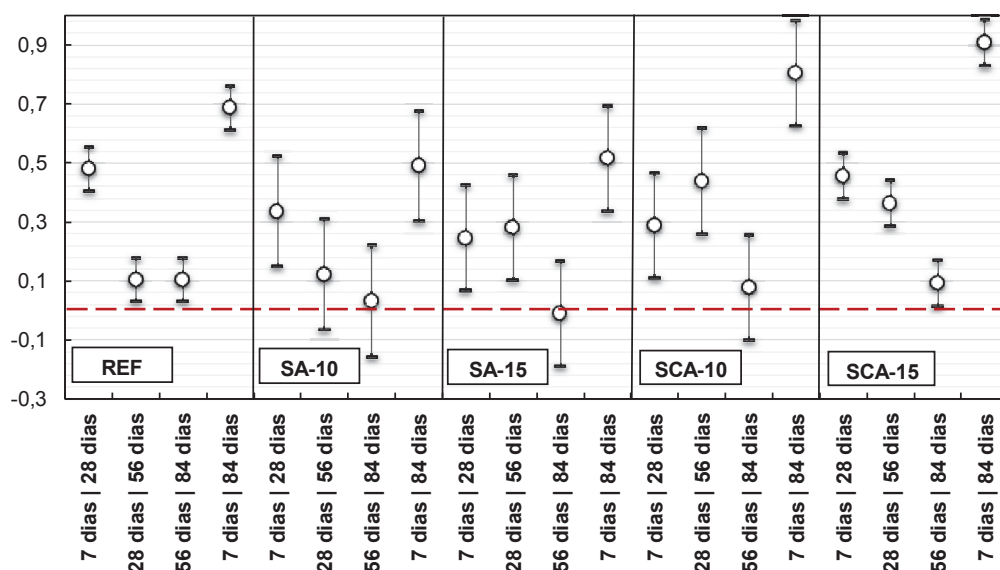


Figura D. 7 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de absorção por imersão considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

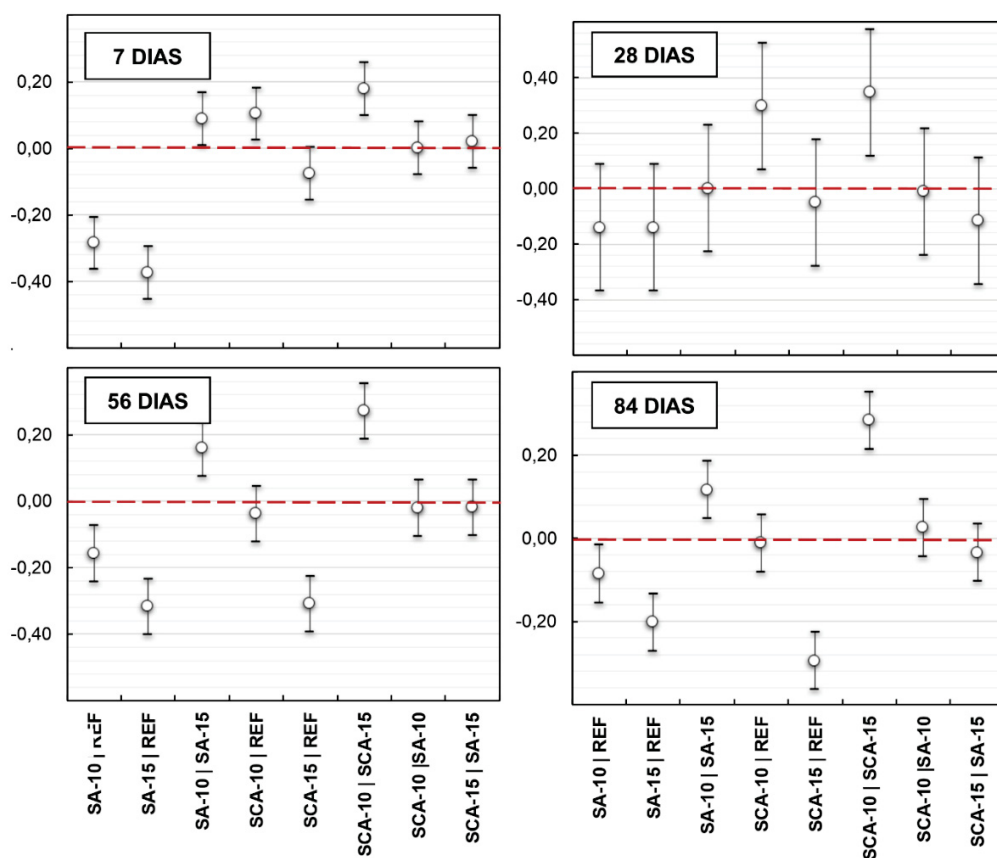


Figura D. 8 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de absorção por imersão considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

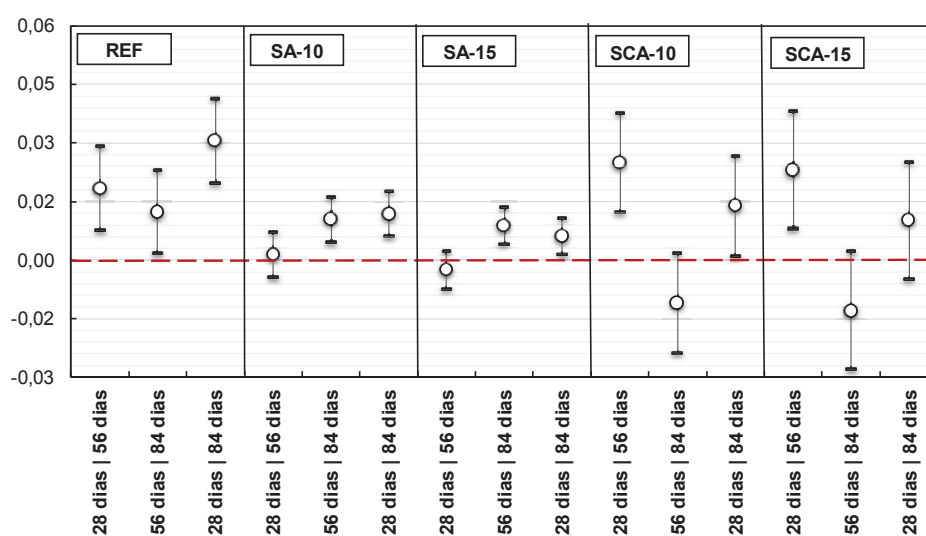


Figura D. 9 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de absorvidade considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

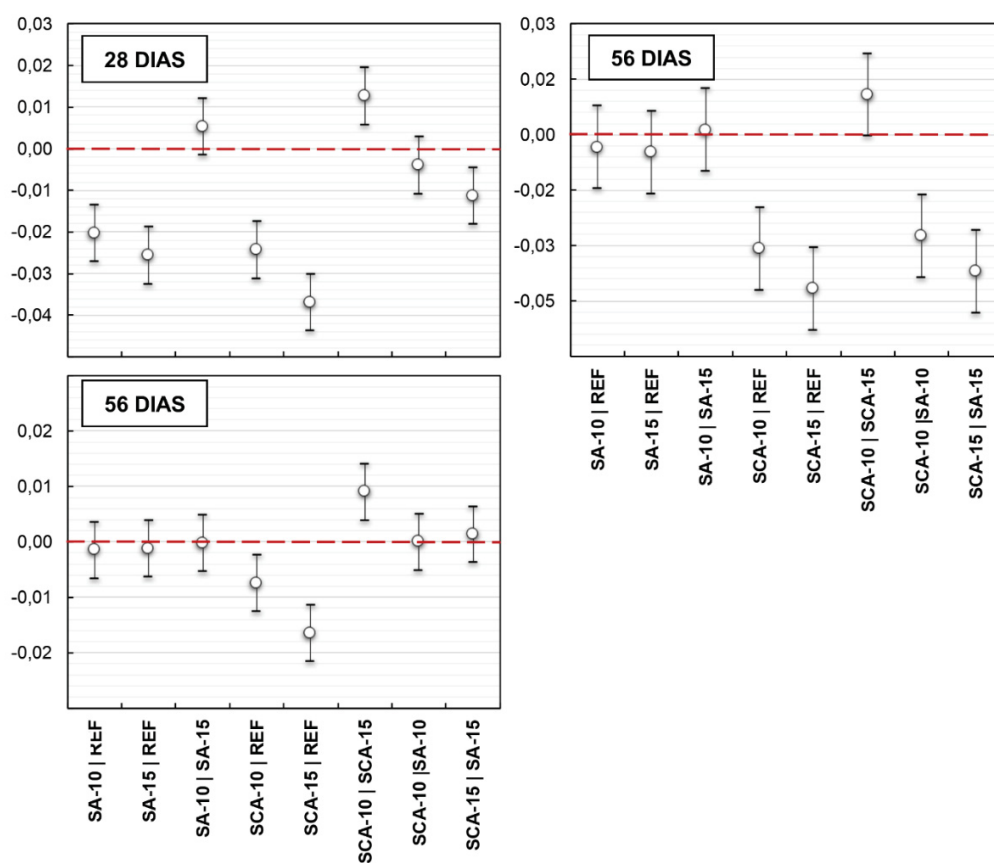


Figura D. 10 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de absorvidade considerando as interações entre as séries nas diferentes idades (95% de confiabilidade).

A análise múltipla de médias pelo teste de Tukey para o coeficiente de difusão de cloretos no estado não estacionário, considerando a contaminação por KCl e NaCl, segue apresentada na Figura D.11.

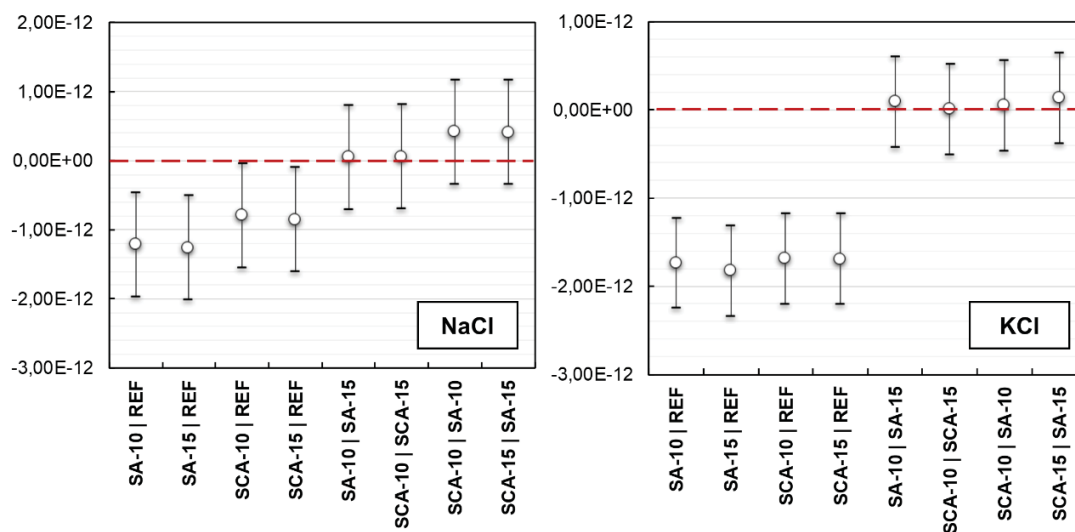


Figura D. 11 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de coeficiente de difusão de cloretos no estado não estacionário considerando as interações entre as séries expostas a diferentes fontes de contaminação (95% de confiabilidade).

A análise múltipla de médias pelo teste de Tukey para a carga passante total no ensaio de migração segue apresentada na Figura D.12.

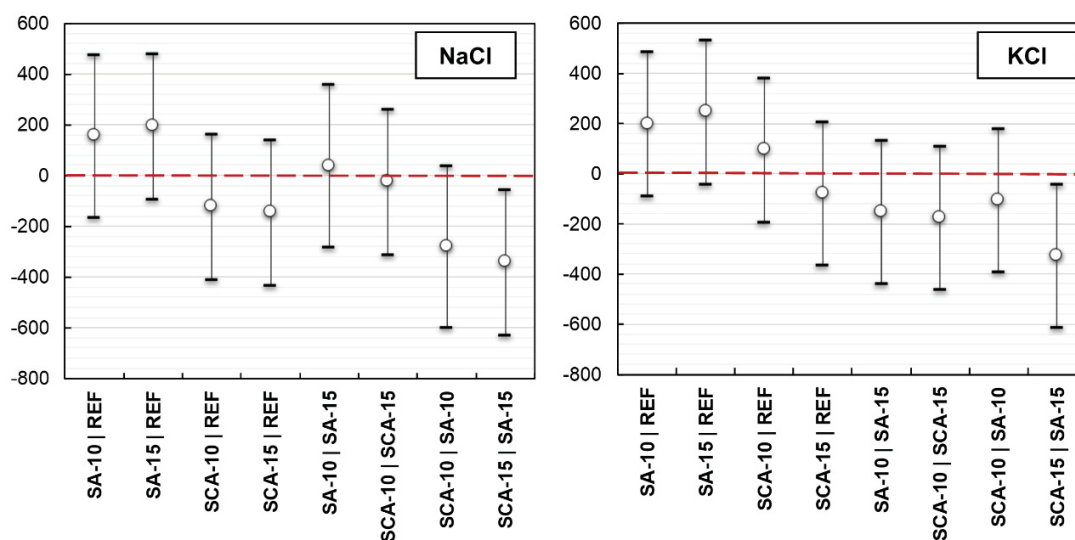


Figura D. 12 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de carga passante total considerando as interações entre as séries expostas a diferentes fontes de contaminação (95% de confiabilidade).

A análise múltipla de médias pelo teste de Tukey para a carga passante total no ensaio de migração e o coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário,

considerando a contaminação por KCl e NaCl, seguem apresentadas nas Figuras D.13 a D.16.

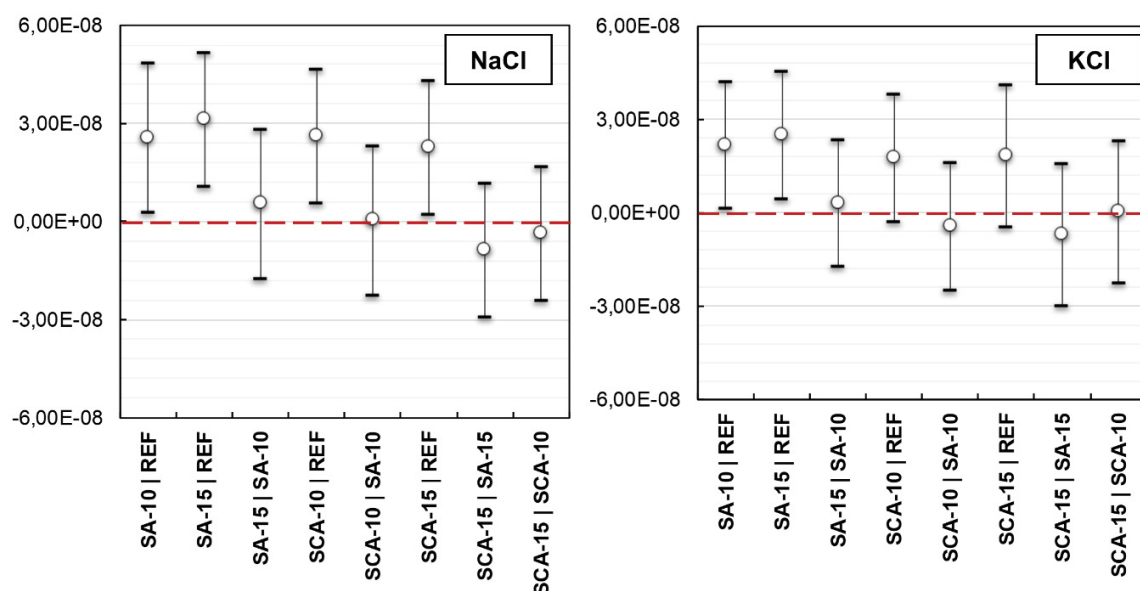


Figura D. 13 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário considerando as interações entre as séries expostas a diferentes fontes de contaminação (95% de confiabilidade).

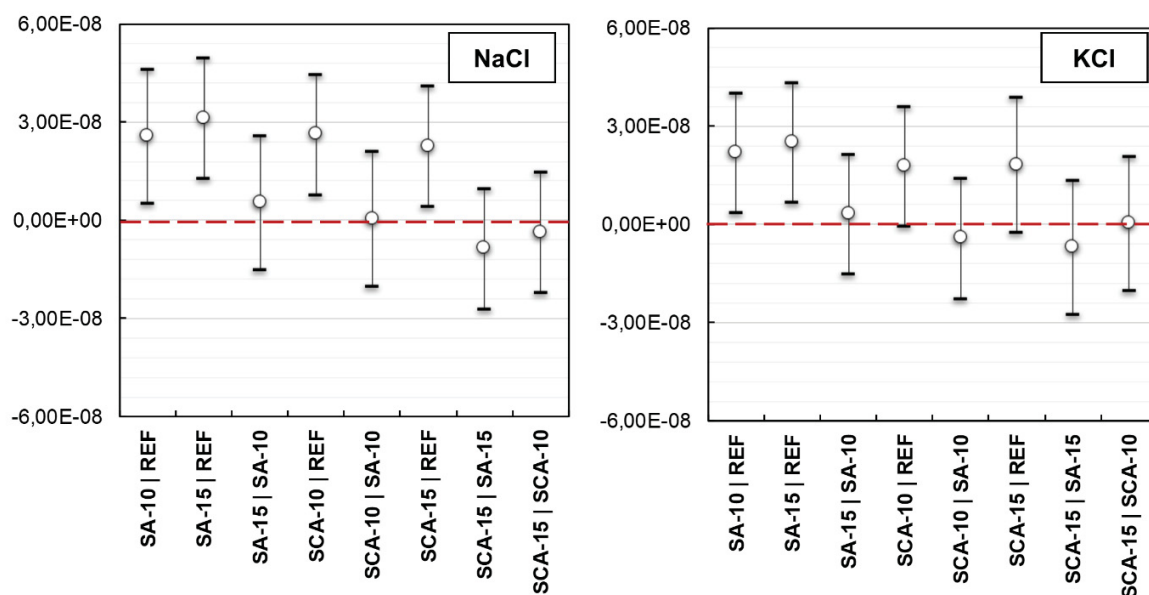


Figura D. 14– Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário considerando as interações entre as séries expostas a diferentes fontes de contaminação (90% de confiabilidade).

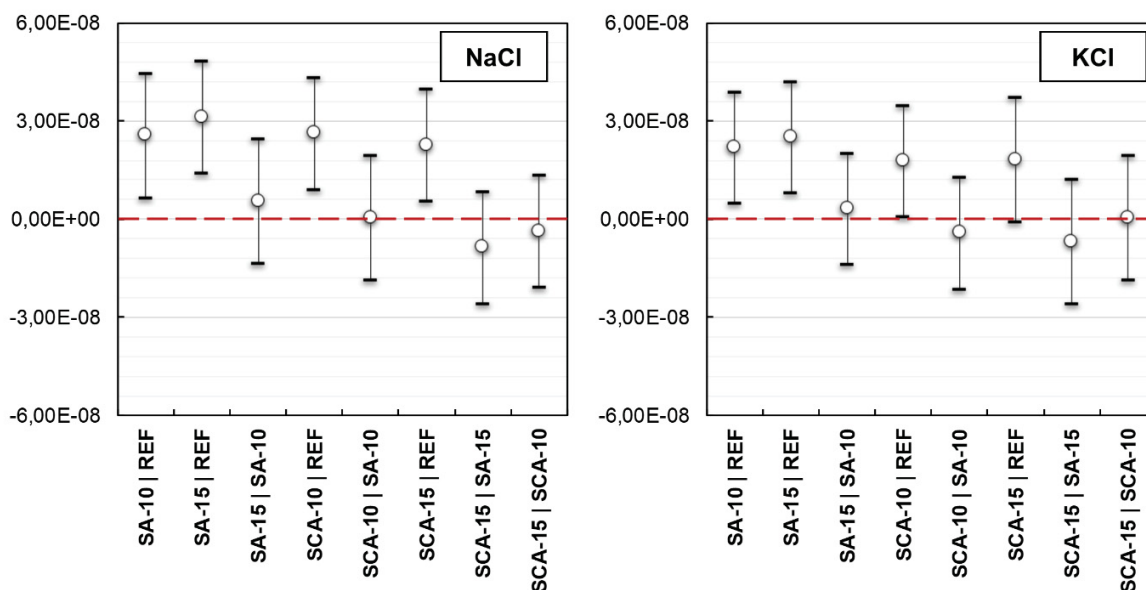


Figura D. 15 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário considerando as interações entre as séries expostas a diferentes fontes de contaminação (85% de confiabilidade).

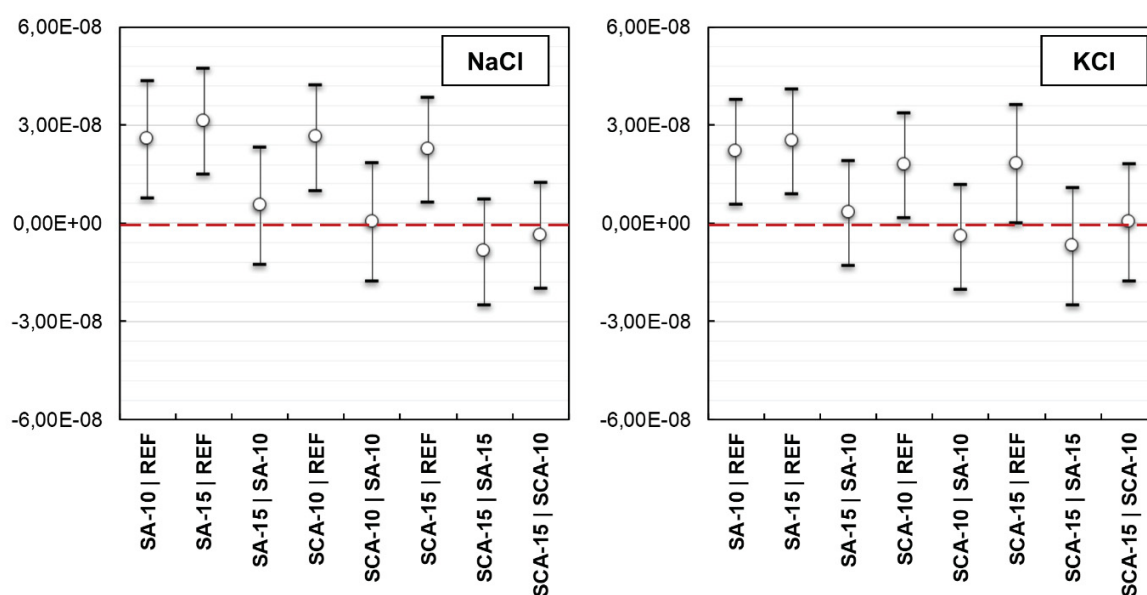


Figura D. 16 – Intervalo de confiança do teste de Tukey para os dados de coeficiente de migração de cloretos no estado não estacionário considerando as interações entre as séries expostas a diferentes fontes de contaminação (80% de confiabilidade).